

様式 6

## 論 文 目 録

( 1 / 2 )

報告番号	甲 工 乙 工 第 33 号 工 修	氏 名	小松 精二
学 位 論 文 題 目	二酸化炭素の電気化学的および生物学的資源化に関する研究		
<p>論文の目次</p> <p>序 論</p> <p>第 1 章 溶液電解還元法による二酸化炭素の資源化</p> <p>第 2 章 気相電解還元法による二酸化炭素の資源化</p> <p>第 3 章 電解還元カルボキシル化による二酸化炭素の資源化</p> <p>第 4 章 光合成を利用した生物学的な二酸化炭素の資源化</p> <p>総 括</p> <p>参考文献</p> <p>学術論文発表記録</p> <p>謝 辞</p> <p>参考論文</p> <p>主論文 1. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Sb and Bi Electrodes in KHCO<sub>3</sub> Solution S. Komatsu, T. Yanagihara, Y. Hiraga, M. Tanaka and A. Kunugi Denki Kagaku, vol.63, No.3(1995), in press.</p> <p>2. Preparation of Cu/Solid Polymer Electrolyte Composite Electrodes and Application to Gas-phase Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura and A. Kunugi Electrochim. Acta, in press.</p>			

## 備考

- 論文題目は、用語が英語以外の外国語のときは日本語訳を着けて、外国語、日本語の順に列記すること。
- 参考論文は、論文題目、著者名、公刊の方法及び時期を順に明記すること。
- 参考論文は、博士論文の場合に記載すること。

3. スジアオノリによる二酸化炭素固定

小松精二、石田 豊、川嶋之雄、徳田 廣

水産増殖、42巻 4号 pp.515~520(1994)

副論文 4. Electrochemical Method to Vinyl Fluorides(II). Cathodic  
Cleavage and Carboxylation of 1-Fluoro-2-(4-biphenyl)yl  
vinyl Phenyl Sulphoxide in Nonaqueous Media

A. Kunugi, S. Mori, S. Komatsu, H. Matsui, H. Uno and  
K. Sakamoto

Electrochim. Acta, in press.

報告番号	甲 工 乙 工 第 33 号 工 修	氏 名	小松 精二
学位論文題目	二酸化炭素の電気化学的および生物学的資源化に関する研究		
<p>内容要旨</p> <p>地球温暖化の主要因として注目されている <math>\text{CO}_2</math> を資源化するため、電気化学的および生物学的な研究を行った。</p> <p>電気化学的手法として、これまで検討されなかった <math>\text{Sb}</math> 及び <math>\text{Bi}</math> 電極を用いて水溶液中における <math>\text{CO}_2</math> の電解還元を行った結果、<math>\text{Sb}</math> 電極は <math>\text{CO}_2</math> の還元能力を持たないが、<math>\text{Bi}</math> 電極はギ酸と微量の <math>\text{CO}</math> に還元でき、その還元電流効率は、市販のディスク電極よりもメッキにより得られる <math>\text{Bi}</math> 電極の方が優れ、かつメッキに用いた基板の種類も大きく影響することを見出した。例えば市販の <math>\text{Bi}</math> ディスクに <math>\text{Bi}</math> メッキした電極及びグラッシーカーボンに <math>\text{Bi}</math> メッキした電極では、それぞれ 80%、100% の電流効率でギ酸が得られた。さらに還元電流効率には、電極表面のラフネスファクターよりも表面の純度や粒子の大きさが重要な役割を果たすことも分かった。</p> <p>火力発電所排ガス中の <math>\text{CO}_2</math> を直接気相状態で電解還元できれば、例えば回収装置が不要になり、設備面で効率的と考えられる。そこで固体高分子電解質 (SPE) であるイオン交換膜上に金属を接合一体化させた <math>\text{Cu-SPE}</math> 電極を用いて <math>\text{CO}_2</math> の気相電解還元を検討した。カチオン交換膜として Nafion を、アニオン交換膜として Selemion を用いて電極の作製方法を種々検討した結果、銅ロッシェル塩 (メッキ液) と <math>\text{NaBH}_4</math> (還元液) を組み合わせた新しい化学メッキ法が最適であることを見出し、膜～銅間の密着性に優れた直径 30 cm 以上の <math>\text{Cu-SPE}</math> 電極を再現性良く得ることができた。<math>\text{Cu-Nafion}</math> 及び <math>\text{Cu-Selemion}</math> 電極を用いて気相電解還元した結果、それぞれ 19%、27% の <math>\text{CO}_2</math> 還元電流効率を得た。主生成物は前者が <math>\text{C}_2\text{H}_4</math> で、後者がギ酸及び <math>\text{CO}</math> であり、イオン交換膜の種類により主生成物が異なるという興味ある結果を得た。また、長時間の電解還元における <math>\text{CO}_2</math> 還元電流効率は、従来の水溶液中における銅電極の場合よりも著しく安定で、<math>\text{Cu-SPE}</math> 電極を用いた電解法は、優れていることが分かった。<math>\text{Cu-Nafion}</math> 電極を用いて排ガスの気相電解還元にあつた <math>\text{CO}_2</math> 濃度や不</p>			



純物の影響を調べた結果、 $C_2H_4$ を効率的に生成するには排ガスの2倍以上の濃縮と、 $SO_2$ の除去が必要であることを見出した。

$CO_2$ を用いたカルボン酸の電解合成として、含フッ素不飽和スルホキシド、1-fluoro-2-(4-biphenylyl)vinyl phenyl sulphoxideの電解還元カルボキシル化を試みた。その結果、 $CO_2$ とフェニルスルフィニル基の置換が生じ、含フッ素不飽和脂肪酸、2-fluoro-3-(4-biphenylyl)-propenoic acid が得られた。このような電解還元置換型カルボキシル化の例は少なく、合成化学上、興味ある反応例である。

光合成を利用した生物学的な資源化の研究として、四国特産のスジアオノリに $CO_2$ を固定するための屋外培養実験を行った。その結果スジアオノリの最適培養条件として、全天平均日射量が $10 \sim 15 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 、 $CO_2$ 供給量が約 $40 \text{ g-C h}^{-1} \times 2 \text{ h day}^{-1}$ であることを明らかにするとともに、 $CO_2$ を供給しない場合に比べて生長速度を約1.6倍高くすることができた。これをもとに四国でスジアオノリを培養した場合の年間 $CO_2$ 固定量を推定すると、微細藻類や陸上植物とほぼ同等以上の $2 \text{ kg-C m}^{-2}$ であることが示された。



### 様式 9

## 論文審査の結果の要旨

報告番号	(甲) 工 乙 工 工 修	第 33 号	氏 名	小 松 精 二
審査委員	主 査 副 査 副 査	梶 章 堀 江 徳 愛 佐 藤 恒 之		
学位論文題目 二酸化炭素の電気化学的および生物学的資源化に関する研究				
審査結果の要旨				
<p>本論文は、地球温暖化の原因の一つである二酸化炭素を有用な物質に変換する事を目的とし、電気化学的及び生物学的方法で行った研究の成果をまとめたもので、序論、総括を除いた4章にわたって述べられている。</p> <p>第1章では、有機化合物の電解還元反応に対して触媒作用を有しかつ高い水素過電圧を有するBi電極を用いて、重炭酸カリウム水溶液中での二酸化炭素の定電位マクロ電解を行った。その結果、ギ酸が生成し、その電流効率はBi金属電極よりもBiメッキした電極の方が優れ、特に、グラシーカーボンにBiメッキした電極では、非常に高い電流効率と部分電流密度でギ酸が生成する事を見いだしている。</p> <p>第2章では、イオン導電性の固体高分子電解質(SPE)に銅を接合一体化した電極を作製し、この電極を用いて二酸化炭素をガス状で直接電解還元するシステムを検討した。SPE材料としてカチオン交換膜であるナフィオン膜からなるCu-ナフィオン電極を用いた二酸化炭素の気相電解還元は、エチレンの選択的生成を与えた。他方、アニオン交換膜であるセレミオン膜からなるCu-セレミオン電極を用いた場合はギ酸が主生成物として得られた。この様にSPE材料の種類により二酸化炭素の電解還元主生成物に変化する興味ある結果を得ている。</p> <p>第3章では、二酸化炭素の存在下での含フッ素不飽和スルホキシドの電解カルボキシル化を行なった。その結果、末端にフッ素を有する不飽和脂肪酸の合成に成功し、合成化学上興味ある知見を得ている。</p> <p>第4章では、光合成を利用した生物学的二酸化炭素の資源化の研究として、スジアオノリに二酸化炭素を固定化するための培養実験を行った。その結果、二酸化炭素を供給するとスジアオノリの成長速度は約1.6倍に増大する事を見だし、本方法の有用性を示している。</p> <p>以上、本論文は二酸化炭素の資源化に関する研究を種々の新規な方法を用いて詳細に調べ、多くの有用な研究成果を得、この分野の発展に寄与しており、本論文は博士(工学)の学位授与に値するものと判定する。</p>				



二酸化炭素の電気化学的および  
生物学的資源化に関する研究

1995年3月

小松 晴二



②

二酸化炭素の電気化学的および  
生物学的資源化に関する研究

1995年3月

小 松 精 二



## 目 次

序 論 .....	1
第 1 章 溶液電解還元法による二酸化炭素の資源化 .....	14
1.1 緒 言 .....	14
1.2 実 験 .....	16
1.2.1 電極の作製 .....	16
1.2.2 二酸化炭素の電解還元 .....	17
1.2.3 電解還元生成物の分析 .....	17
1.2.4 電極の表面分析 .....	19
1.3 結果と考察 .....	20
1.3.1 アンチモン電極を用いた電解還元 .....	20
1.3.2 ビスマス電極を用いた電解還元 .....	20
1.4 ま と め .....	33
第 2 章 気相電解還元法による二酸化炭素の資源化 .....	34
2.1 緒 言 .....	34
2.2 実 験 .....	36
2.2.1 Cu-SPE 電極の作製 .....	36
2.2.2 二酸化炭素の気相電解還元 .....	38
2.2.3 電解還元生成物の分析 .....	41
2.3 結果と考察 .....	43
2.3.1 Cu-SPE 電極の作製 .....	43
2.3.2 Cu-SPE 電極を用いた二酸化炭素の気相電解還元 .....	50
2.4 ま と め .....	69
第 3 章 電解還元カルボキシル化による二酸化炭素の資源化 .....	70
3.1 緒 言 .....	70
3.2 実 験 .....	71
3.2.1 化合物の合成 .....	71
3.2.2 電解還元 .....	73

3.3	結果と考察	74
3.3.1	$\alpha$ -フルオロビニルスルホキシドの電解還元	74
3.3.2	二酸化炭素存在下における電解還元カルボキシル化	80
3.4	まとめ	83
第4章	光合成を利用した生物学的な二酸化炭素の資源化	84
4.1	緒言	84
4.2	実験	86
4.2.1	室内培養実験	86
4.2.2	屋外培養実験	87
4.2.3	年間炭素固定量の算出	90
4.3	結果と考察	91
4.3.1	室内培養実験	91
4.3.2	屋外培養実験	91
4.4	スジアオノリの利用方法	103
4.5	まとめ	106
総括		107
参考文献		111
学術論文発表記録		116
謝辞		117

## 序 論

近年、フロン類による成層圏オゾン層の破壊、砂漠化、熱帯雨林の破壊、いわゆる酸化物等による酸性雨および二酸化炭素等による温暖化など、地球環境問題が国内外で活発に論議されるようになった。なかでも二酸化炭素の増加が主要因と考えられる地球温暖化問題については、1972年のストックホルムでの国連人間環境会議に始まり、最近では1992年リオデジャネイロにおける国連環境開発会議（地球サミット）において世界的に二酸化炭素の排出抑制対策を検討することが合意された。

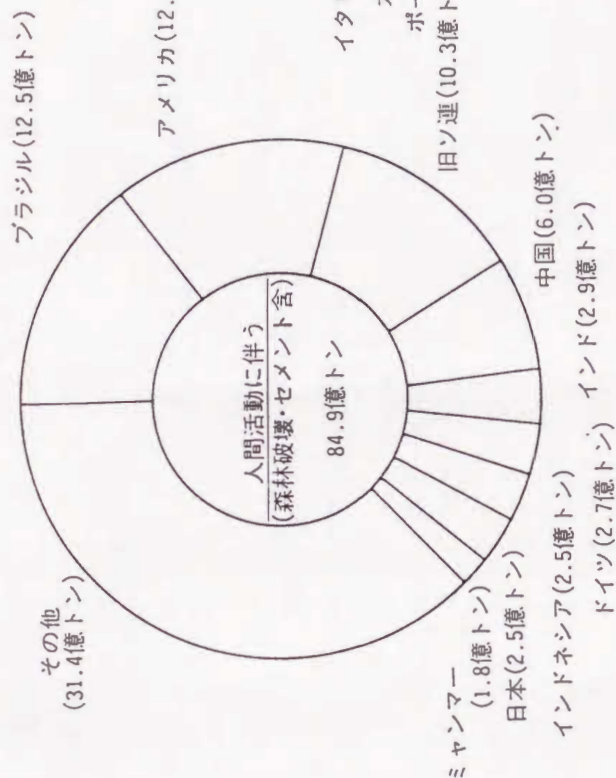
こうしたなかで、1990年には我が国においても2000年までに排出量を1990年のレベルに維持することを目標に「地球温暖化防止行動計画」が定められた。これを受けて現在、排出抑制技術、分離・回収技術、貯蔵・貯留技術、資源化技術、新エネルギー等の開発研究が進められるようになった<sup>1,2)</sup>。これらの中で二酸化炭素の資源化技術の開発は炭素資源の有効利用の観点から、将来的に最も重要な研究のひとつであると考えられる。

### ・二酸化炭素の排出量の現状と予測

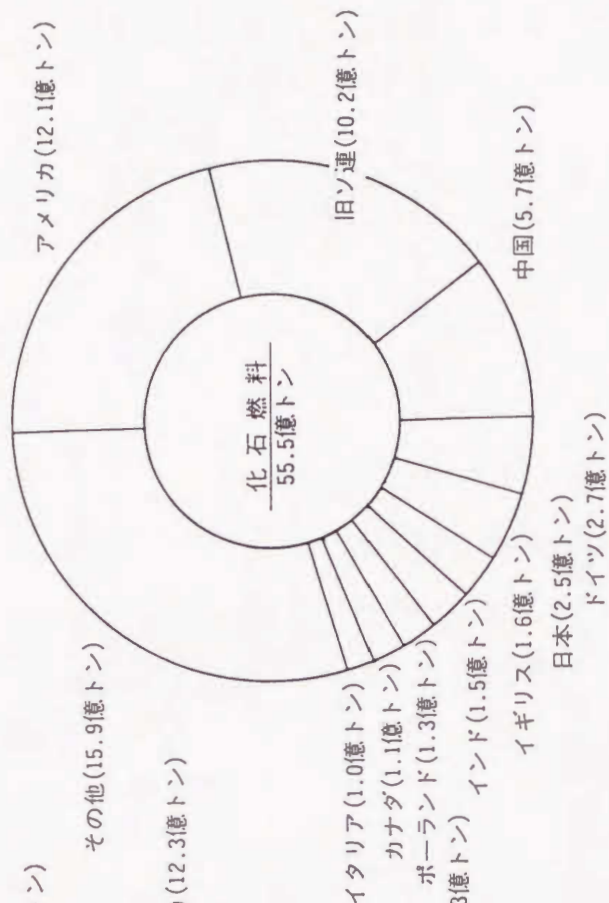
1987年現在、森林伐採やセメント製造を含めると世界の二酸化炭素の排出量は、約85億トン-C（炭素換算）で、このうち化石燃料に起因するものが約56億トン-Cで全体の約65%を占めている<sup>1)</sup>。国別ではアメリカ、旧ソ連および中国の3か国が多く、これらで世界の約1/2を占めている。化石燃料による排出量は、経済規模、産業構造、エネルギー利用率およびエネルギー源によって決まり、これらをもとに21世紀の二酸化炭素排出量を予測すると、2050年には、約130億トン-Cと現在の2倍以上に増加するといわれている。特に



(1) 人間活動によるCO<sub>2</sub>排出量の比較 (主要国)



(2) 化石燃料による国別のCO<sub>2</sub>排出量

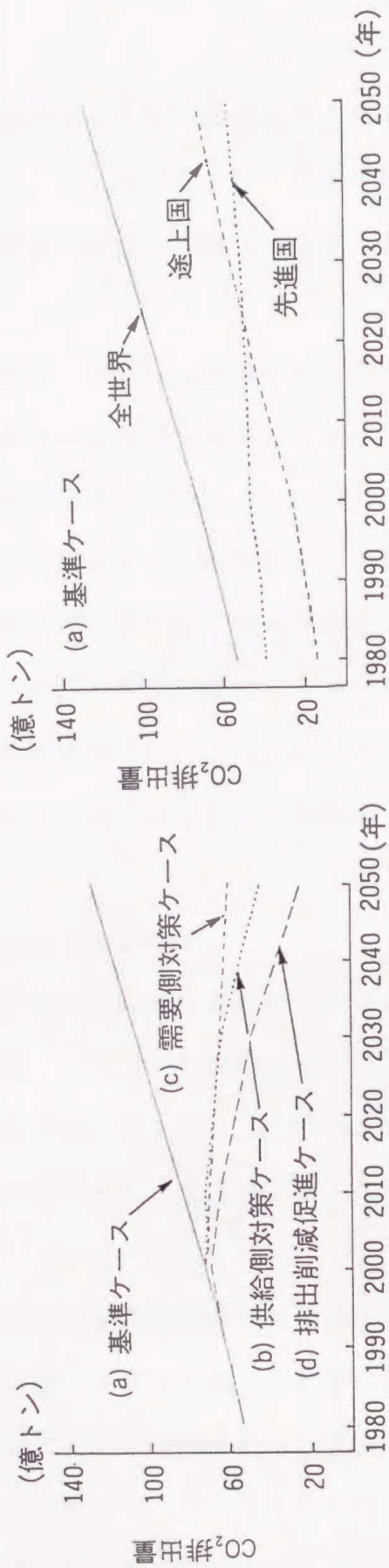


(WRI 世界の資源と環境 1990～1991より作成)

### 世界の二酸化炭素排出量の現状 (炭素換算、1987年)

電中研レビュー, N0.28, (1992)

エネルギーの利用に加えて、森林の破壊、セメントの製造などを含めた世界のCO<sub>2</sub>排出量は、熱帯雨林の消失が懸念されるブラジルがアメリカをわずかに上回り、世界第1位の排出国となる。一方、化石燃料の燃焼によるCO<sub>2</sub>排出量は、アメリカ、旧ソ連、中国の3ヶ国で世界の半分以上を占める。なお日本は、東西ドイツの統一により世界第5位の排出国となっている。



世界の二酸化炭素排出量の予測 (炭素換算)

電中研レビュー, NO.28, (1992)

- (1) 21世紀のCO<sub>2</sub>排出量は、特段の制度的、技術的対策が実施されない基準ケース(a)では、2050年になると現在の2倍以上に増大する。一方、排出削減促進ケース(d)では、省エネルギー、エネルギー利用効率改善などの対策を徹底的に進めること（需要側対策ケース(c)）はもちろん、それ以上に原子力や新エネルギーの導入など供給構造の抜本的な変革を図ること（供給側対策ケース(b)）が不可欠になる。
- (2) 基準ケース(a)では、先進国のCO<sub>2</sub>排出量は、ごくわずかな増加していくのに対し、途上国のそれは急激に増加し、21世紀前半には先進国を上回る。

発展途上国のエネルギー消費は急速に伸び、21世紀前半には先進国を上回ると予想される。したがって二酸化炭素の抑制対策は、先進国のみならず途上国を含めて地球規模で推進して行く必要がある。

#### ・地球温暖化に及ぼす二酸化炭素の影響

二酸化炭素排出量の予測値をもとに気温および海面水位上昇を試算すると、気温は10年間に約0.3℃、水位は約6cmの割合で上昇し、21世紀末までには、それぞれ3℃および65cm上昇すると推定される<sup>1)</sup>。その結果、自然環境や生態系に大きな変革がもたらされるだけでなく、海面上昇の脅威にさらされる低い沿岸地帯、生産力や技術管理に大きな変化を受ける農林畜産業、水の需要や汚染などの人類の居住環境、さらにはこれらによる二次的被害などを考えると、現代文明そのものが危機に陥る可能性がある。

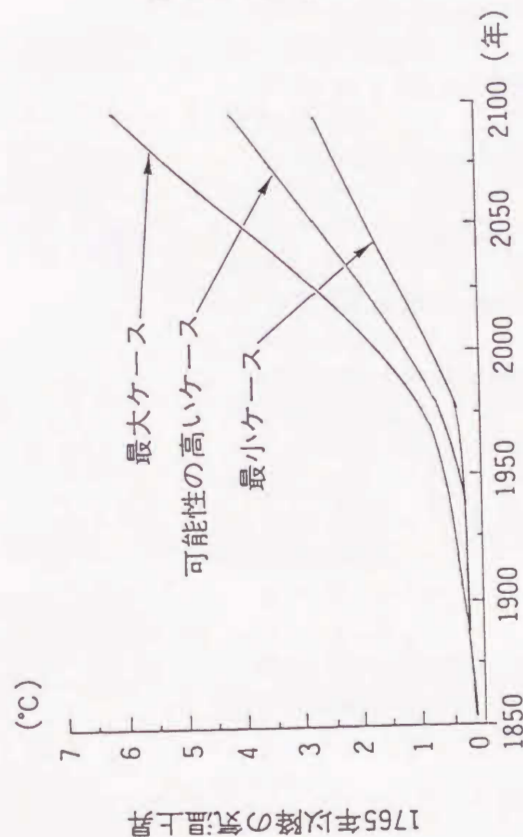
#### ・二酸化炭素の対策技術

二酸化炭素の排出量を産業別に見ると、電気事業が最も多く全体の約25%を占めている。したがって火力発電所の排ガスの抑制対策が一つの大きなターゲットと考えられる。例えば1,000MW級の火力発電所からの二酸化炭素の排出量は、燃料をLNG、石油および石炭とした場合、それぞれ約470トン/h、660トン/hおよび840トン/hと大量である<sup>2)</sup>。我が国では以下に示すような対策技術の研究が行われているが、現在のところ、何れもこれらの排出量や排出速度に対応できる方法はまだ開発されていない。

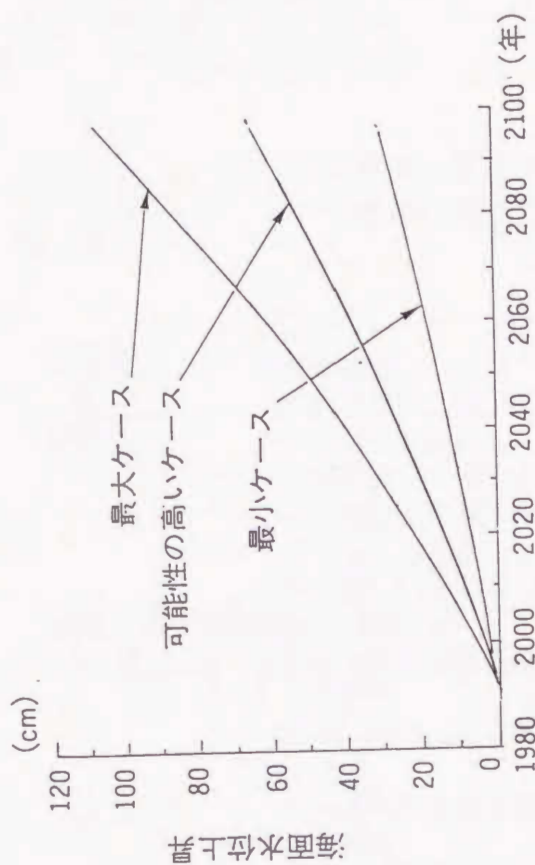
二酸化炭素の排出抑制技術をプロセスエネルギーの損失から見ると、燃料の生焚あるいは低カロリーガス化が有利といわれている。燃焼技術のうち、炭素固定化燃焼法は、NO<sub>x</sub>の発生抑制には効果的ではあるが、あえて未燃炭素を発生させるような燃焼方法は現実的ではない。また酸素燃焼法により二酸化炭素の回収



(1) 気温はどの程度上昇するか



(2) 海面水位はどの程度上昇するか



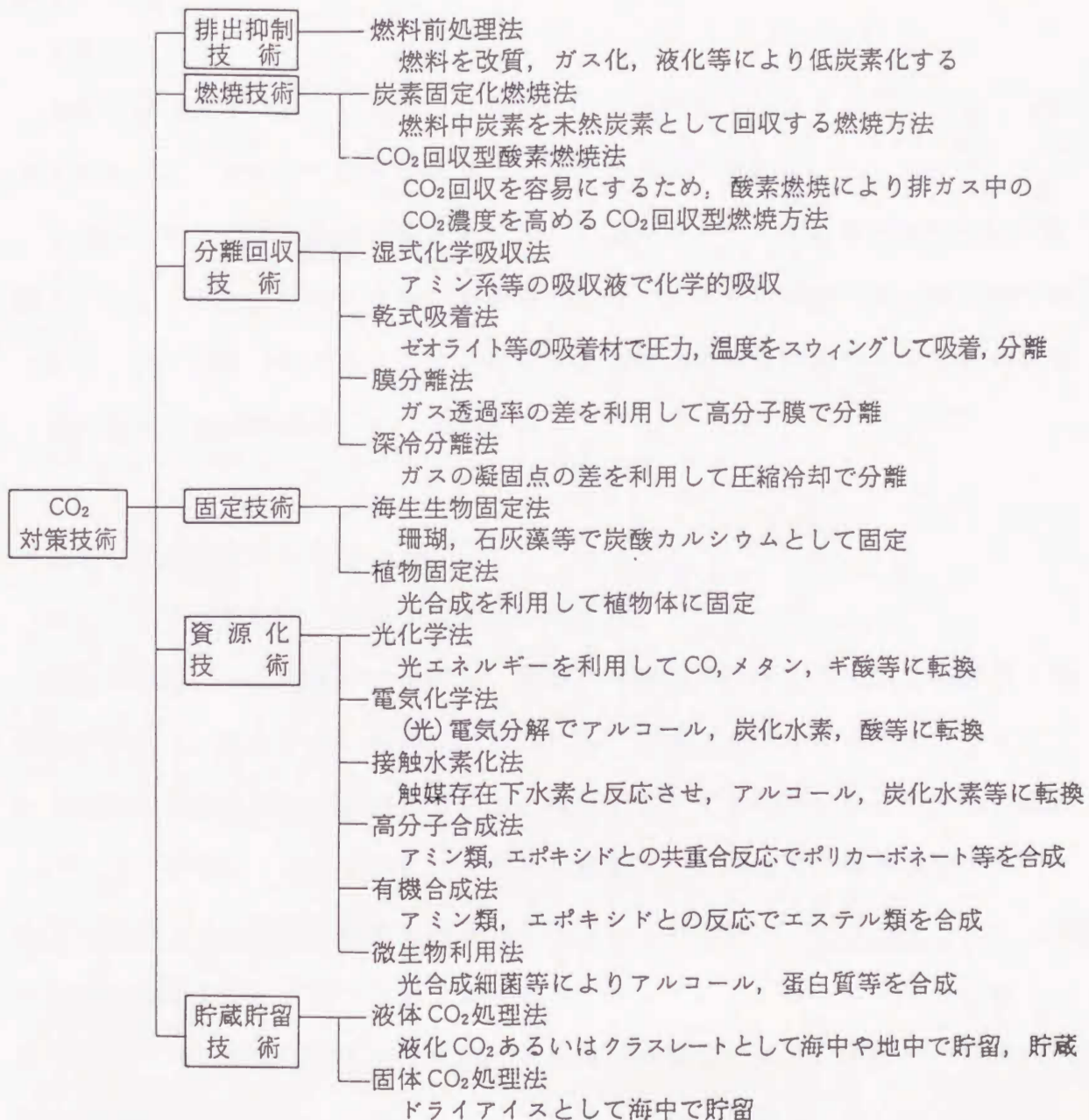
(出典：IPCC中間報告書)

気候変動予測モデルによる推定

電中研レビュー, N0.28, (1992)

- (1) IPCCによると、大気中のCO<sub>2</sub>やメタンなどの温室効果ガスが、今後、何らかの対策がとられずに増加しつづけた場合の気温の上昇は、可能性の高いケースでは、10年あたりで約0.3°C（不確かさを考慮すると0.2°C～0.5°C）と推定される。予想される気温上昇は、2025年までに現在より約1°C（産業革命前からは約2°C）、21世紀末には約3°C（産業革命前からは約4°C）である。
- (2) また海面水位の上昇は、極地方の水が溶けたり、海水が熱で膨張すると考えられるため、可能性の高いケースでは、10年あたりで6cm（不確かさを考慮すると3～10cm）と推定される。予想される海面上昇は、2030年までに平均で20cm、21世紀末には65cmである。地域的なバリエーションは予想される。

代表的な二酸化炭素対策技術  
(電中研報告 W90029)



を容易にする方法も検討されているが、燃焼抑制系の高精度化および酸素の製造方法が課題である。

分離・回収技術については、特に排煙脱硝・脱硫、集じんを十分配慮してシステム化を図る必要がある。回収コストの面では、湿式化学吸収法と乾式吸着法が膜分離法よりも有利であるが、簡素なプロセスという点から、将来的には膜分離法は魅力がある。

また処分技術のひとつとして、二酸化炭素を液化またはクラスレート化して深海底や固着化した油井に貯留する方法も研究されている。

上述のように二酸化炭素の排出量は膨大であるため、いずれの方法も単独では対処できず、平行して研究を進める必要があると考えられるものの、将来的に考えると、単に回収や処分をするのではなく、二酸化炭素を資源化する技術の開発が最も重要な研究課題のひとつであろう。

#### ・二酸化炭素の資源化技術

現在、以下の表に示す資源化技術の開発が進められている。

光化学法は、ある物質に光照射し、電子移動反応を励起させて二酸化炭素を還元する方法で、熱力学的に有利な二酸化炭素の多電子反応を効率的に行わせるための光触媒の研究開発が行われている。酸化チタンや酸化亜鉛などの半導体触媒、パラジウム系等のコロイド触媒および光増感剤としての金属錯体の開発が進められているが、未だ実用に供する触媒は見出されていない。

接触水素化法は、二酸化炭素を固体触媒の存在下、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、常圧 $\sim 100\text{ atm}$ の条件下で水素と不均一気相反応を起こさせてメタノールや炭化水素に変換する方法である。特にメタノールは安全性、環境性、運用性、ハンドリング性に優れた変換物質であり、技術的にも有望として注目される。しかし設備の大型化や還元用水素の確保および取扱いに課題がある。



代表的な二酸化炭素資源化技術の概要と課題など  
(電中研報告 W90029)

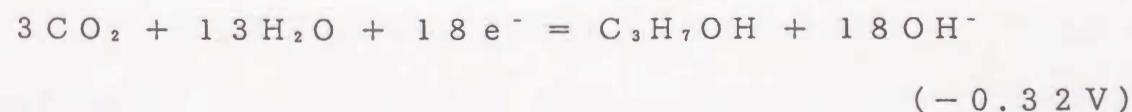
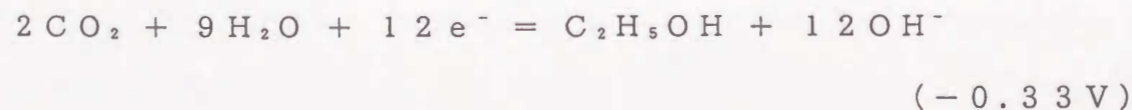
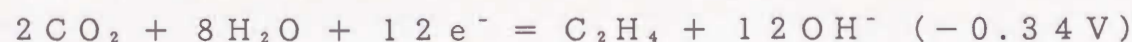
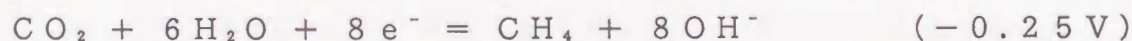
資源化技術	技術の概要	主な課題等	実現性
光化学法	光エネルギーを半導体光触媒などの懸濁溶液に照射し、発生する光電流で溶存CO <sub>2</sub> と水分解H <sub>2</sub> とを反応させて、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、CO、メタン等に転換する。基礎研究が進められている段階である。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・エネルギー変換効率の向上</li> <li>・H<sub>2</sub>生成速度の向上</li> <li>・高性能光触媒等の開発</li> <li>・生成物の生成速度、収率、選択性の向上</li> </ul>	光エネルギーを利用する点は魅力的であり、高性能な光触媒等を開発できれば、将来の一技術になる可能性はあると考えられる。
電気化学法	溶液中の溶存CO <sub>2</sub> を電極触媒でギ酸、シュウ酸、メタノール、メタン、CO等へ電気化学的に還元する。基礎研究が進められている。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電気エネルギーが必要</li> <li>・高性能電極触媒の開発</li> <li>・生成物の生成速度、収率、選択性の向上</li> </ul>	高性能な電極触媒を開発できれば、将来の一技術になる可能性はあると考えられる。
接触水素化法	触媒の存在下でCO <sub>2</sub> をH <sub>2</sub> と反応させ、メタノール、炭化水素、ガソリン等へ転換する。COとH <sub>2</sub> との反応が参考になり、多くの基礎研究が進められている。特に、メタノール合成反応は、発電プラントでの炭素資源循環システムとして組み易い。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>製造方法の低コスト化</li> <li>・高性能触媒の開発</li> </ul>	種々の資源化技術の中で、技術的課題の少ない接触水素化法は早期に実現可能な一技術になり得ると考えられる。
高分子合成法	CO <sub>2</sub> をエポキシドやジアミン類と共重合させ、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ尿素等を合成する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・重合用化合物が必要</li> <li>・大量のCO<sub>2</sub>処理は難しい</li> <li>・合成品の生成速度の向上</li> <li>・新規市場の開拓が必要</li> <li>・一部は既存の実用化技術</li> </ul>	一部、既存技術として確立されているが、大量のCO <sub>2</sub> 処理を対象とすると、実現性は困難と考えられる。
有機合成法	フェノール、アミン、ブタジエン等と反応させて、サリチル酸、カルバミン酸、ラクトン等の有機化合物を合成する。		
微生物利用法	細菌類の光合成を利用し、CO <sub>2</sub> からメタノール、メタン、水素等(あるいは糖素、蛋白質、アミノ酸等)を生産する。光合成を利用することから、省エネ型の炭素資源循環システムになる可能性があり、基礎研究が進められている。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・生成物の生成速度、収率、選択性の向上</li> <li>・目的物質に最適な細菌類の探索</li> <li>・システム化が難しい</li> </ul>	光合成を利用する点は魅力的であり、画期的な細菌を見出せば、将来の一技術になる可能性はあると考えられる。

高分子・有機合成方法は、二酸化炭素をモノマーとして、共重合によってカーボネートを合成する技術やフェノールナトリウムとの反応によるサリチル酸の合成が実用化されている。最近では、触媒の存在下でエポキシドなど種々のモノマーとの共重合や環状ホスホナイトとアクリルモノマーとの三元重合等の研究が行われている。しかし合成品の新しい市場開発等を伴うため、大量の利用には不向きである。

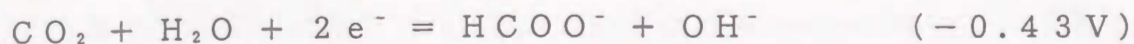
#### ・本研究の目的と内容

これらの中で、二酸化炭素の電気化学的な還元法は、上述の化学的な資源化方法に比べて大型の設備を伴わず、常温で比較的簡単に還元できる特徴を有している。エネルギー源としては無尽蔵の太陽光を利用した太陽電池による直流電源等が活用できる。

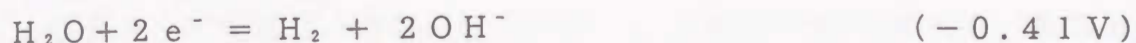
これまで二酸化炭素は、炭素化合物の中で最も安定な物質であることから反応性に乏しく、電気化学的にも不活性であるとされてきた。しかし二酸化炭素の電解還元に対する標準単極電位を化学熱力学的に求めると、以下の電気化学的反応式のようになり、この反応が必ずしも困難であるとは言えないことが示唆される。(標準単極電位は、25℃、pH=7.0において標準水素電極基準で示した)







一方、水を水素に還元する反応は



で示される。

このように二酸化炭素の還元は、生成物によって多少の違いはあるとしても、平衡電位の値から判断する限り、水素生成と同程度かあるいはむしろ容易に進行すると考えられる。しかし実際には、二酸化炭素の還元は容易に起こらず、起こっても実際の電極電位はこれらの値よりも著しく負である。この理由として二酸化炭素は電極上で、一旦アニオンラジカルに還元された後、さらに還元されるためと言われている。



このアニオンラジカルの生成反応の電極電位が著しく負であるため、水溶液中で二酸化炭素の電解還元を行った場合には、このような電位に達する前に水素発生が起こり、二酸化炭素の還元が進行しないこととなる。そこで多くの研究者らにより、二酸化炭素の電解還元には水素発生の起こりにくい、すなわち水素過電圧の高い水銀、鉛、カドミウム電極などを含めた種々の金属および半導体電極を用いた水溶液および非水溶液中における二酸化炭素の電解還元の研究が行われてきた。その結果、電解生成物の種類や効率等が用いる電極材質により異なることが明らかとなり、これらの結果は、Azumaらによって周期律表に集約されている。しかし現在のところ、実用化につながるような効率的かつ安定性に優れた電極材料はまだ開発されていない。

また電気化学的に有機化合物を活性化させて二酸化炭素を固定利用する反応はC<sub>1</sub>化学の一環として注目されている。例えば、二酸化炭素の存在下で有機ハロ



ゲン化合物を電解還元すると、ハロゲンと二酸化炭素の置換が起こり、相当する飽和脂肪酸が得られる。同様に二酸化炭素存在下でオレフィン類を電解還元すると、二重結合への二酸化炭素の付加とプロトンの付加が競争的に生じ、飽和脂肪酸が得られる。このような二酸化炭素を利用した電解還元カルボキシル化は、有機合成面、機構面から注目される。

一方、光合成を利用した生物学的な資源化技術は太陽エネルギーを利用した地球にやさしい技術として注目される。これまで生物学的な二酸化炭素の固定研究は、クロレラなどの微細藻類を用いた研究例が多いが、実用化にあたっては、収穫の容易性、有効利用などの面で多くの課題を抱えている。一方、海藻については二酸化炭素の固定能力、大量増殖や収穫の容易性および有効利用の面で優れているにもかかわらず、二酸化炭素の固定化を目的とした研究は殆ど行われていない。四国周辺に広く分布する大型緑藻の一種であるスジアオノリは、食用や飼料などの用途の他、将来的には含有されるセルロースなどをパルプ化して紙などへの利用も考えられる。従って二酸化炭素を用いた効率的なスジアオノリの培養に成功すれば、単に二酸化炭素の固定に留まらず森林保護などの環境問題にも役立つ可能性のある技術として意義深い。

本研究は、火力発電所などの固定発生源より排出される二酸化炭素を種々の技術を用いて資源化することを目的に行ったものである。その手法として、溶液電解還元法、気相電解還元法、電解還元カルボキシル化などの電気化学的および光合成を利用した生物学的検討を行い、それぞれ特徴的な知見を得た。以下、本論文の各章の要旨を記述する。

第1章では二酸化炭素の電解還元として、火力発電所の煙道より回収した二酸化炭素の効率的な電解還元を想定し、重炭酸カリウム水溶液中での二酸化炭素の電解還元反応を調べた。電極として水素過電圧が比較的高く有機電解合成などに

用いられているにもかかわらず、これまで適用されていなかったアンチモンおよびビスマス電極を用いた。その結果、アンチモン電極は二酸化炭素を還元する能力を持たないが、ビスマス電極を用いた場合には、ギ酸と微量の一酸化炭素が生成し、二酸化炭素の電解還元には有効な電極材質であることがわかった。その電流効率は市販のビスマス電極よりもメッキにより得られるビスマス電極の方が優れ、かつメッキに用いた基板の種類や電極表面の純度および粒子の大きさが重要な役割を果たすこともわかった。例えば、グラッシーカーボンにビスマスを電気メッキした電極を用いた場合には、 $-1.4 \sim -1.7 \text{ V vs SCE}$  の電位領域において電流効率100%でギ酸を得ることがわかった。

第2章では、排ガス中の二酸化炭素を直接気相状態で電解還元できれば回収装置が不要になり、設備面で効率的と考えられるほか、電解液中の不純物による電極の被毒の抑制も期待できる。そこで固体電解質であるイオン交換膜上に電子伝導性の金属を接合一体化させた固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte)電極を用いて二酸化炭素の気相電解還元を行った。接合金属としてこれまで二酸化炭素の電解還元に対して有望である銅を選び、またSPE材料としてNafion(カチオン交換膜)とSellemin(アニオン交換膜)を用いた。作製したCu-SPE電極を用いて二酸化炭素の気相電解還元を行った結果、二酸化炭素の還元効率として前者の場合19%、後者の場合27%を得るとともに、イオン交換膜の選択により電解還元主生成物を変えることが出来るという興味ある結果を見出した。また本電極を用いた気相電解還元は、従来の水溶液中における銅電極に比べて著しく安定である、すなわち二酸化炭素の電解還元電流効率の減衰が殆どないことがわかった。さらにCu-SPE電極を用いて火力発電所煙道の排ガスを気相電解還元する場合の電流効率に及ぼす二酸化炭素濃度や不純物の影響を検討し、エチレンを効率的に生成させるには、二酸化炭素濃度が30%以上必要であることがわかり、このため煙道排ガスの2倍



以上濃縮する必要があること、また一酸化窒素は還元電流効率に殆ど影響しないが二酸化いおうは除去する必要があることを明らかにした。

第3章では、含フッ素不飽和脂肪酸の電解合成として、二酸化炭素を用いて 1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulfoxide のような  $\alpha$  不飽和スルホキシドの電解還元カルボキシル化反応を調べた。その結果二酸化炭素とフェニルスルフィニル基の置換が生じ、含フッ素不飽和カルボキシル化合物、2-fluoro-3-(4-biphenyl)-propenoic acid が得られた。このような電解還元置換型カルボキシル化の例は少なく、合成化学の面で興味ある反応例である。

第4章では、光合成を利用した生物学的な資源化技術として、四国周辺に広く生育する海藻の一種であるスジアオノリを用いた二酸化炭素の固定研究を行った。スジアオノリに関する種々の屋外培養実験により、培養に及ぼす日射量や供給二酸化炭素量の影響を明らかにするとともに、二酸化炭素の供給により生長速度すなわち二酸化炭素の固定速度を、供給しない場合に比べて約 1.5 ~ 1.7 倍高くすることができた。日射量などをもとに四国周辺でスジアオノリを培養した場合の年間に固定される二酸化炭素量を推定した結果、微細藻類や陸上植物とほぼ同等以上の  $2 \text{ kg} - \text{C} \text{ m}^{-2}$  であることが示された。



## 第1章 溶液電解還元法による二酸化炭素の資源化

### 1.1 緒言

二酸化炭素の電気化学的還元は、二酸化炭素を資源化できる最も効果的な手法のひとつであると考えられ、これまで多くの研究者により種々の金属および半導体電極を用いた水溶液および非水溶液中における二酸化炭素の電解還元の研究が行われてきた<sup>3-14)</sup>。その結果、電解生成物の種類やそれらの生成電流効率などが用いる電極材質により異なることが明らかになった。すなわち、軽い遷移元素、ⅢBおよびⅣB族の軽元素は、二酸化炭素を還元する能力を持たない。ⅡB、ⅢBおよびⅣB族の重元素はギ酸に、ⅠB族の銀および金は一酸化炭素にそれぞれ効果的に変換できる。またⅠB族の銅は、より付加価値の高いメタン、エチレン、エタノールおよびn-プロパノールなどの炭化水素およびアルコール類に還元できる<sup>4,11)</sup>。これらの結果は、Azumaらによって周期律表に集約されている<sup>11)</sup>。しかし、アンチモンおよびビスマス電極は、水素過電圧が比較的高く<sup>15)</sup>、有機電解合成などで触媒効果が認められているにもかかわらず<sup>16,17)</sup>、今日まで二酸化炭素の電解還元に応用されていなかった。

そこで本章では、火力発電所においてBenfield型の二酸化炭素溶液吸収法<sup>18)</sup>等により煙道の排ガスから回収された二酸化炭素を含む重炭酸カリウム溶液中においてアンチモン、ビスマス電極を用いた電解還元を行い、その二酸化炭素還元能力、電流効率および生成速度などについて評価した。この中で、とくにメッキにより得られるビスマス電極が市販ディスク電極よりギ酸の生成速度や電流効率が高く、かつメッキに用いた基板の種類により影響を受けることは極めて興味深かった。例えば、ディスク状ビスマス電極の上にビスマスメッキした電

極の場合、電流効率約55%、部分電流密度 $0.6 \text{ A dm}^{-2}$ でギ酸が得られるのに対して、グラシーカーボン上にメッキした電極の場合は、それぞれ100%、 $1 \text{ A dm}^{-2}$ に向上した。これらの要因を検討するため、種々の作製方法で得られたピスマス電極について、電極表面層の不純物分析、走査型電子顕微鏡による表面の形態観察および電気化学的なラフネスファクターの測定を行った。

一方、重炭酸イオンは、二酸化炭素ガスに比べて水に対する溶解度が極めて高く、低品位の二酸化炭素ガスをアルカリ溶液に吸収させた後に利用できるなど原料供給面でも有利であると言われている<sup>19,20)</sup>。そこでピスマス電極を用いて窒素ガスを飽和させた重炭酸カリウム溶液の電解還元を試み、重炭酸イオン電解還元の可能性を検討した。この場合、ギ酸の生成は確認できたが、二酸化炭素飽和溶液の場合に比べて電流効率および生成速度は著しく低かった。



## 1.2 実験

### 1.2.1 電極の作製

アンチモン電極として、白金板にアンチモンメッキした電極を用いた。またビスマス電極にはディスク状のものとその上にビスマスメッキしたものの、白金板にメッキしたものおよびグラッシーカーボン上にメッキしたものの4種類を用いた。(以下、それぞれSb-Pt電極、Biディスク電極、Bi-Bi電極、Bi-Pt電極、Bi-GC電極と略記する。)

Sb-Pt電極は、基質に用いた白金板の前処理として#1500のエメリー研磨を行い、0.1 M ( $1\text{ M} = 1\text{ mol l}^{-1}$ ) 硝酸溶液に浸漬後、超音波洗浄器を用いて純水洗浄した。アンチモンメッキは予め窒素ガスを用いて約10分間脱気した0.01 M 塩化アンチモン-4 M 塩酸混合溶液中において、27℃、0.5 A  $\text{dm}^{-2}$ 、60クーロンの条件下で実施した。

Biディスク電極は、市販の純度99.99%、直径10 mmのビスマス棒(高純度化学研究所製)を厚さ5 mmに切断後、電気接続用の銅線をハンダ付けし、接続部をエポキシ樹脂にて絶縁した。前処理は上記と同様に行った。Bi-Bi電極は、Biディスク電極にビスマスメッキすることにより作製した。すなわち、Biディスク電極を超音波洗浄器を用いてエタノール脱脂及び純水洗浄を行った後、予め窒素ガスを用いて約10分間脱気した0.3 M 塩化ビスマス-0.3 M 塩化ナトリウム-1 M 塩酸混合溶液中において27℃、2.7 A  $\text{dm}^{-2}$ 、10クーロンの条件下でビスマスメッキした。Bi-PtおよびBi-GC電極は、それぞれ白金板およびグラッシーカーボン棒を用いて、上記と同様の前処理およびビスマスメッキを行った。なお、Sb-Pt、Biディスク、Bi-Bi、Bi-PtおよびBi-GC電極のみかけの表面積は、それぞれ3.0、0.8、0.8、3.0および2.0  $\text{cm}^2$ であった。

### 1.2.2 二酸化炭素の電解還元

二酸化炭素の電解還元は、図 1.1 に示す H 型の電解セルを用いて室温で行った。両極室はイオン交換膜(ナフィオン 324)で隔離し、それぞれ予め二酸化炭素又は窒素ガスで脱気した飽和重炭酸カリウム溶液を 50 ml 供給した。(以下では、とくに断らない限り重炭酸カリウムは飽和溶液とする) 電解還元の直前には、更に溶液を約 20 分間、二酸化炭素又は窒素ガスにて脱気した。対極および参照電極として、それぞれ白金メッシュ電極および飽和カロメル電極(SCE)を用いた。電解還元は、両極室の溶液に対してマグネットスターラーを用いて約 300 rpm の回転速度で攪拌しつつ、ポテンシオスタット(日厚計測製 NHP G-1 型)およびクーロンメーター(日厚計測製 NDCN-5 型)を用いて定電位電解還元した。通電量はいずれの場合も 30 クーロン一定とした。また、ポテンシオスタット(北斗電工製 HA-301 型)および関数発生器(北斗電工製 HB-104 型)を用いて、二酸化炭素または窒素を飽和した重炭酸カリウム中におけるピスマス電極のボルタモグラムを測定した。

### 1.2.3 電解還元生成物の分析

二酸化炭素の電解還元生成物は、ガス発生量を大気圧下で記録した後、カソード室の上部よりシリンジにて採取し、ガスクロマトグラフで分析した。水素については、30/60 メッシュの活性炭カラム(直径 3 mm × 長さ 2 m、ステンレス製)を用い、流量 30 ml min<sup>-1</sup> の窒素をキャリアーガスとして TCD 付きのガスクロマトグラフ(日立製 163 型)を用いて分析した。一酸化炭素については、メタナイザーにてメタンに変換後、FID 付きのガスクロマトグラフ(日立製 163 型)で分析した。またギ酸は陰極室の電解液を採取後、イオンクロマトグラフ(横河電気製 IC-7000 型)を用いて、カラムを excel pack CHA-E11、溶離液を 25 mM 硫酸ナトリウム溶液として、40℃、1 ml min<sup>-1</sup>



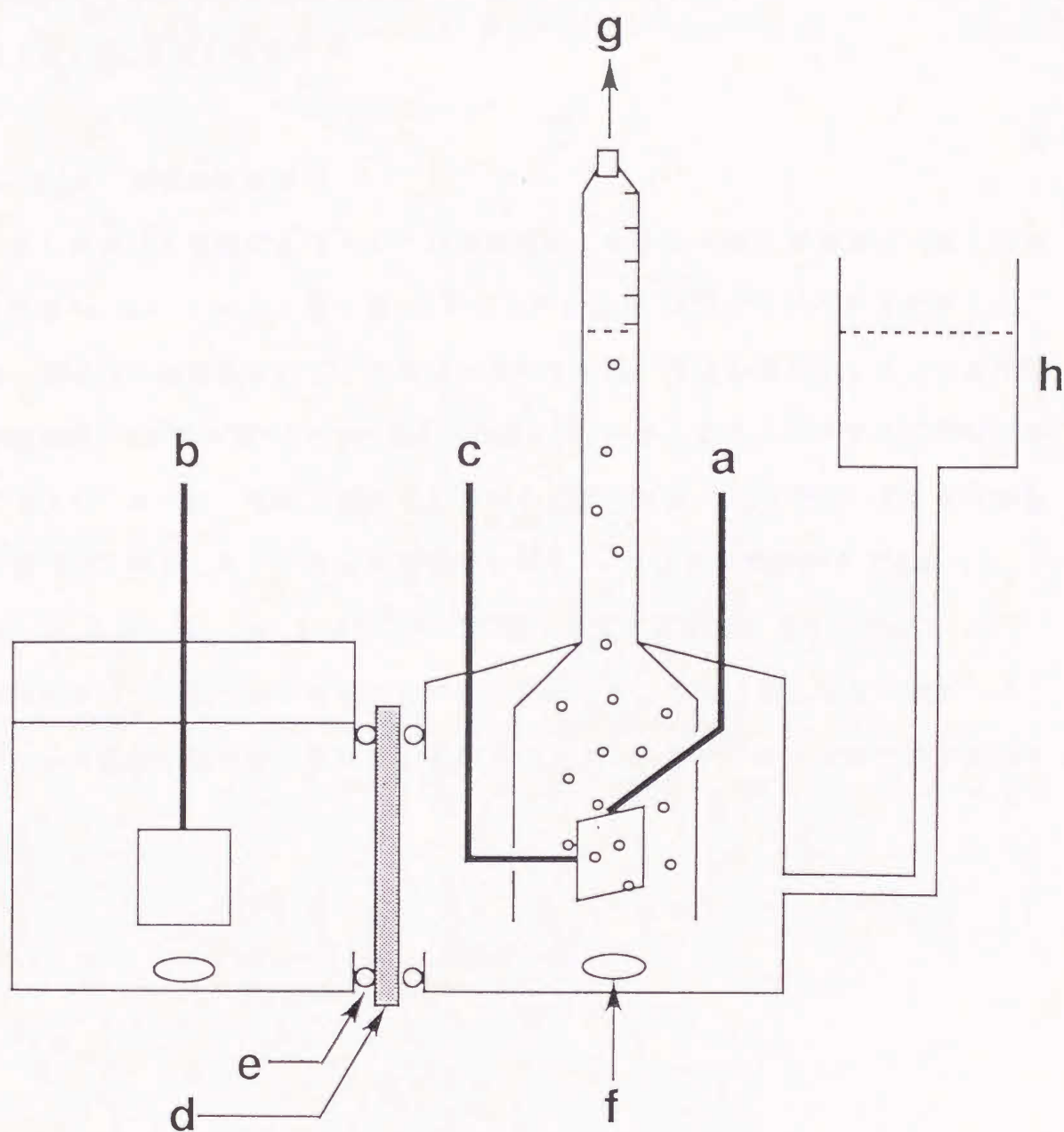


Fig. 1.1 Schematic diagrams of electrolytic cell: (a) Sb or Bi cathode; (b) Pt mesh anode; (c) SCE; (d) Nafion; (e) Packing; (f) Magnetic stirrer; (g) Gas sampling; (h) Pressure balance chamber.

の条件下で分析した。なお生成物の定量分析は、インテグレーター(日立製 D-2500 型)を用いて行った。

#### 1.2.4 電極の表面分析

Bi ディスク電極および Bi-GC 電極は、表面の一部を濃硝酸に溶解した後、ICP-AES(セイコー電子製 SPS1500 型)を用いて不純物を分析した。Bi ディスク電極およびビスマスメッキした電極の表面形態観察には、走査型電子顕微鏡(日本電子製 JSM-5300 型)を用いた。また、ビスマス電極のラフネスファクターは、電極表面に生成される三酸化ビスマスの還元に要する電気量に基づいて測定した。すなわち電極を pH 7.4 のリン酸緩衝液中で電位を 0.0 から 0.22 V vs SCE まで掃引して三酸化ビスマスを生成させ、その後、逆に酸化ビスマスが還元されるまでカソード分極させ、これに要した電気量から Bi ディスク電極の場合を基準として各電極のラフネスファクターを相対値で表した。



### 1.3 結果と考察

#### 1.3.1 アンチモン電極を用いた電解還元

Sb-Pt電極を用いて、二酸化炭素を飽和した重炭酸カリウム溶液の電解還元を行った。その結果、図1.2に示すように $-1.34 \sim -1.54 \text{ V vs SCE}$ の電位領域における還元生成物は大半が水素で、二酸化炭素の還元生成物であるギ酸は、電流効率が2~5%と非常に低かった。このことから、アンチモン電極は軽い遷移金属やIII BおよびIV B族の軽元素の電極の場合と同様<sup>11)</sup>、二酸化炭素を還元する能力に乏しいことがわかった。

#### 1.3.2 ビスマス電極を用いた電解還元

##### 1.3.2.1 各種ビスマス電極による二酸化炭素の電解還元

種々のビスマス電極を用いて二酸化炭素を飽和した重炭酸カリウム溶液の電解還元を行った。電解還元生成物はギ酸と水素が大半で、他に微量の一酸化炭素が生成した。この結果は、水銀、インジウムおよび鉛電極などの場合に類似している<sup>4,11)</sup>。

図1.3には、Biディスク電極を用いた場合のギ酸の電流効率と電位の関係を示す。 $-1.45 \text{ V vs SCE}$ におけるギ酸の電流効率は約50%で、電位を卑にするに従いほぼ単調に低下し、 $-1.8 \text{ V vs SCE}$ では約5%となった。これに対して水素の発生は卑になるに従い増加し、 $-1.8 \text{ V vs SCE}$ では約95%に達した。

これまで二酸化炭素の還元における電流効率や電流値には、電極の純度や形態が影響することが報告されている<sup>8,21-24)</sup>。例えば、平滑な白金電極を用いて二酸化炭素を電解還元した場合には生成物が水素に限られているのに対して、網状

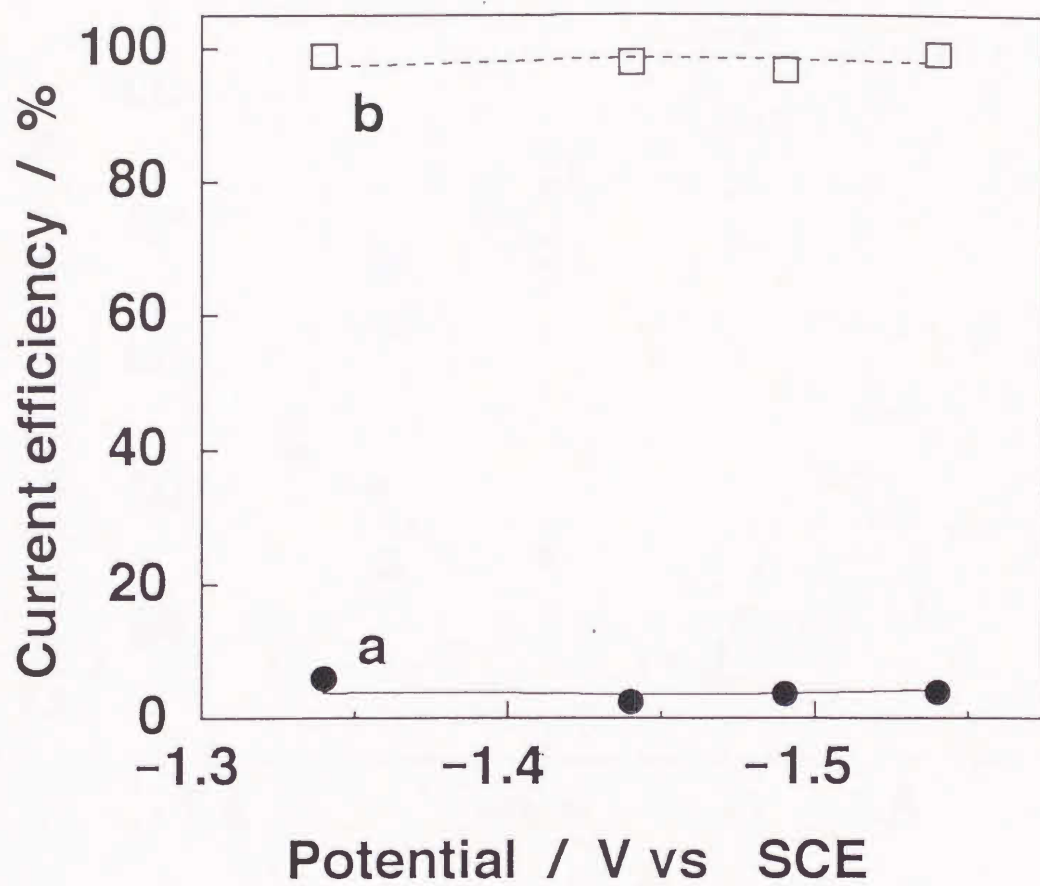


Fig. 1.2 Potential dependence of current efficiencies at Sb-Pt electrode in CO<sub>2</sub>-saturated KHCO<sub>3</sub> solution: (a) HCOOH; (b) H<sub>2</sub>.



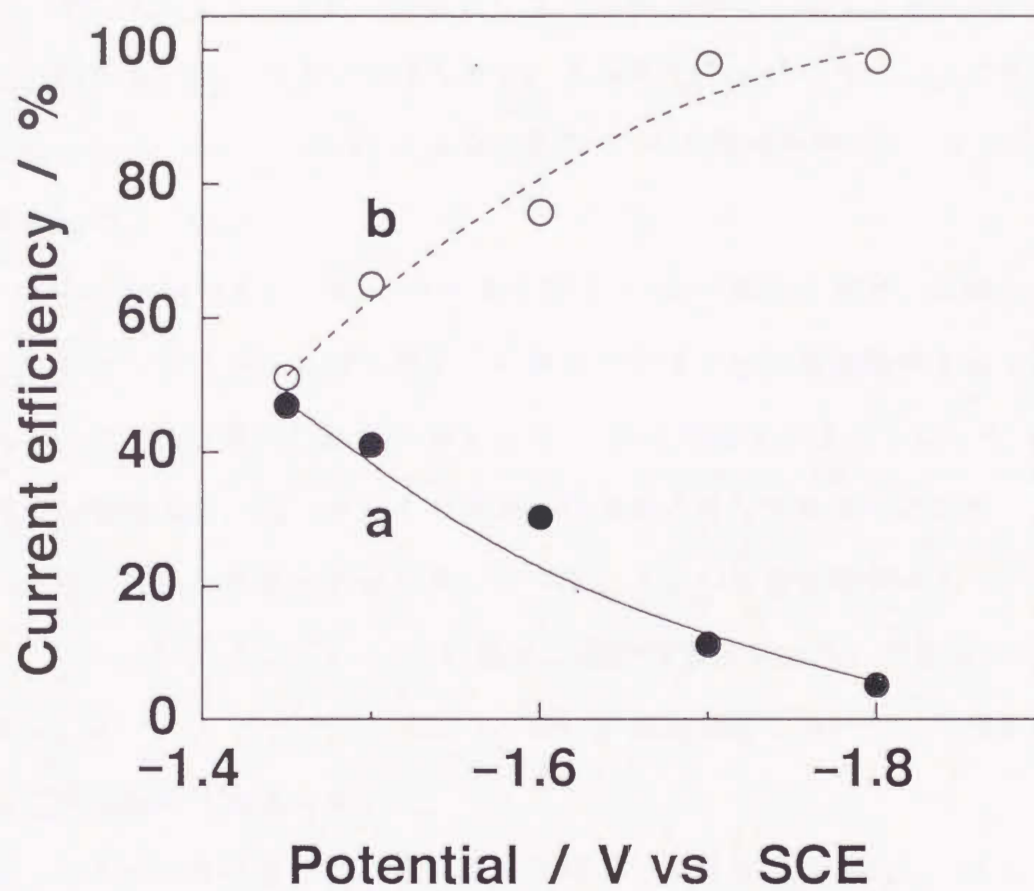


Fig. 1.3 Potential dependence of current efficiencies at Bi disc electrode in CO<sub>2</sub>-saturated KHCO<sub>3</sub> solution: (a) HCOOH; (b) H<sub>2</sub>.

でガラス質の炭素に白金メッキした電極を用いるとギ酸が生成した<sup>23)</sup>。また、グラシーカーボン電極に *i n - s i t u* な銅メッキを行いつつ二酸化炭素の電解還元を行うと、メタンやエチレンの生成効率および電流密度は通常の銅電極の場合よりも増大した<sup>8)</sup>。これらの結果はビスマス電極を用いた二酸化炭素の高効率還元の手段になる有力な情報と考えられる。しかし、三塩化ビスマスなどのビスマス塩は、重炭酸カリウム溶液には溶解しないため、*i n - s i t u* なメッキ法の適用は困難であった。そこで本研究では、予め別のメッキ浴でビスマスメッキにより作製した *B i - B i*、*B i - P t* および *B i - G C* 電極を用いて、二酸化炭素の電解還元を行った。

図1.4には、*B i - B i*、*B i - P t* および *B i - G C* 電極を用いて二酸化炭素飽和の重炭酸カリウム溶液を電解還元した場合のギ酸の生成電流効率を示す(比較のため *B i* ディスク電極の結果を再掲した)。図から明らかなように、ビスマスメッキした電極の場合は、著しくギ酸の電流効率が向上することがわかった。さらにメッキに用いた基質の影響も著しかった。すなわち電流効率は *B i* ディスク  $< B i - B i < B i - P t < B i - G C$  電極の順序で高くなった。特に *B i - G C* 電極の場合には、 $-1.4 \sim -1.7 \text{ V vs SCE}$  の電位領域において、ギ酸がほぼ100%の電流効率で生成した。

それぞれの電極におけるギ酸の生成速度を評価するため、各電位における電流効率と平均電流密度の積より部分電流密度を算出した。その結果、図1.5に示すようにいずれの電極においても、部分電流密度は電位が卑になるに従い一端は増大するものの、更に電位が卑になると逆に低下した。この低下は水素の発生に起因するものであった。ギ酸生成の部分電流密度の最大値を比較すると、*B i* ディスク  $< B i - P t < B i - B i < B i - G C$  電極の順序で高くなった。これらの中で *B i - G C* 電極は、 $-1.7 \text{ V vs SCE}$  で最も高い部分電流密度  $1 \text{ A dm}^{-2}$  を示したが、この値は *A z u m a* らが水銀電極を用いて測定した  $1.7 \text{ A dm}^{-2}$



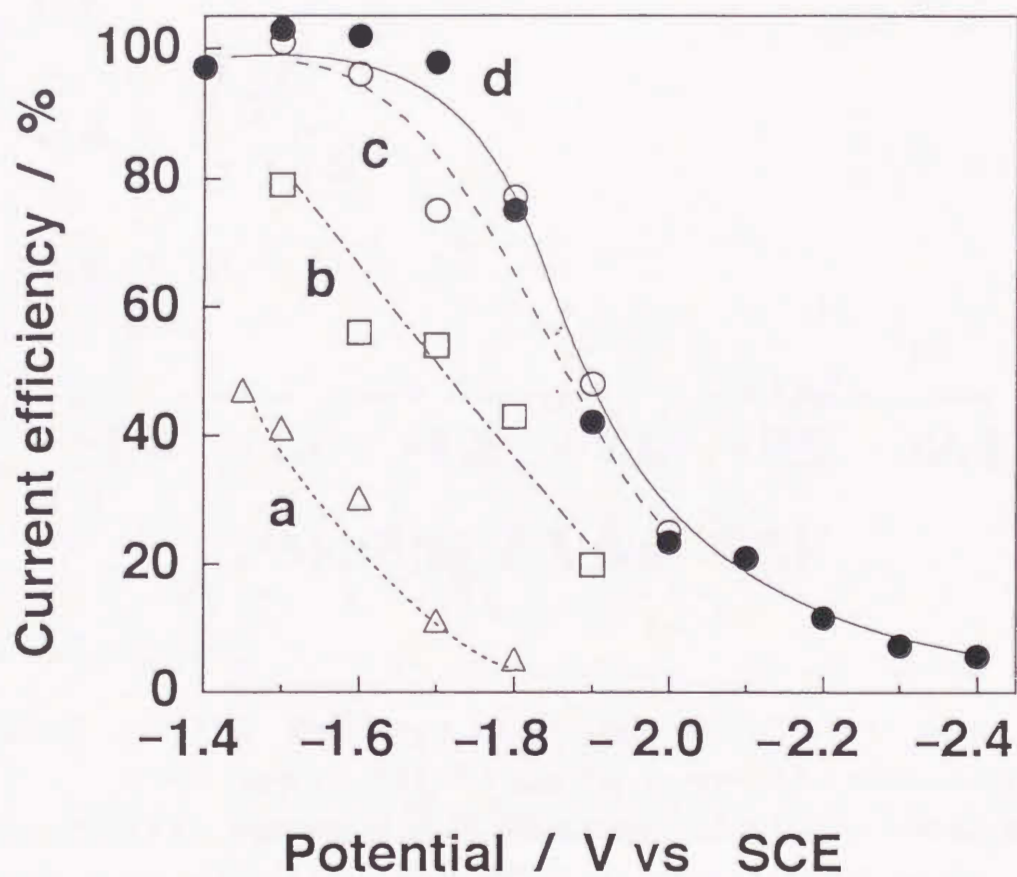
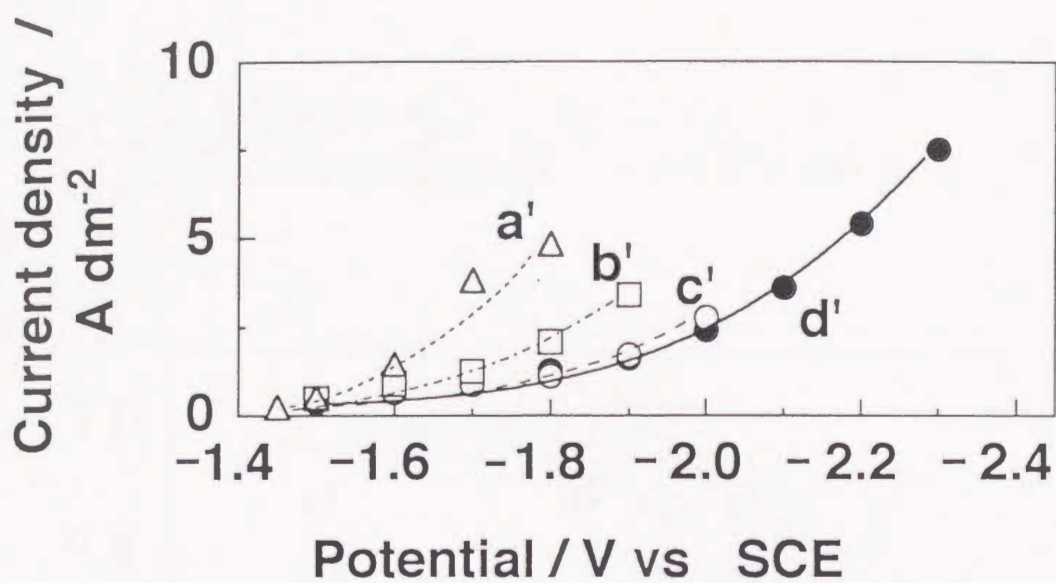


Fig. 1.4 Potential dependence of current efficiencies for  $\text{HCOOH}$  formation and current densities at differently prepared Bi electrodes in  $\text{CO}_2$ -saturated  $\text{KHCO}_3$  solution: (a, a') Bi disc electrode; (b, b') Bi-Bi electrode; (c, c') Bi-Pt electrode; (d, d') Bi-GC electrode.

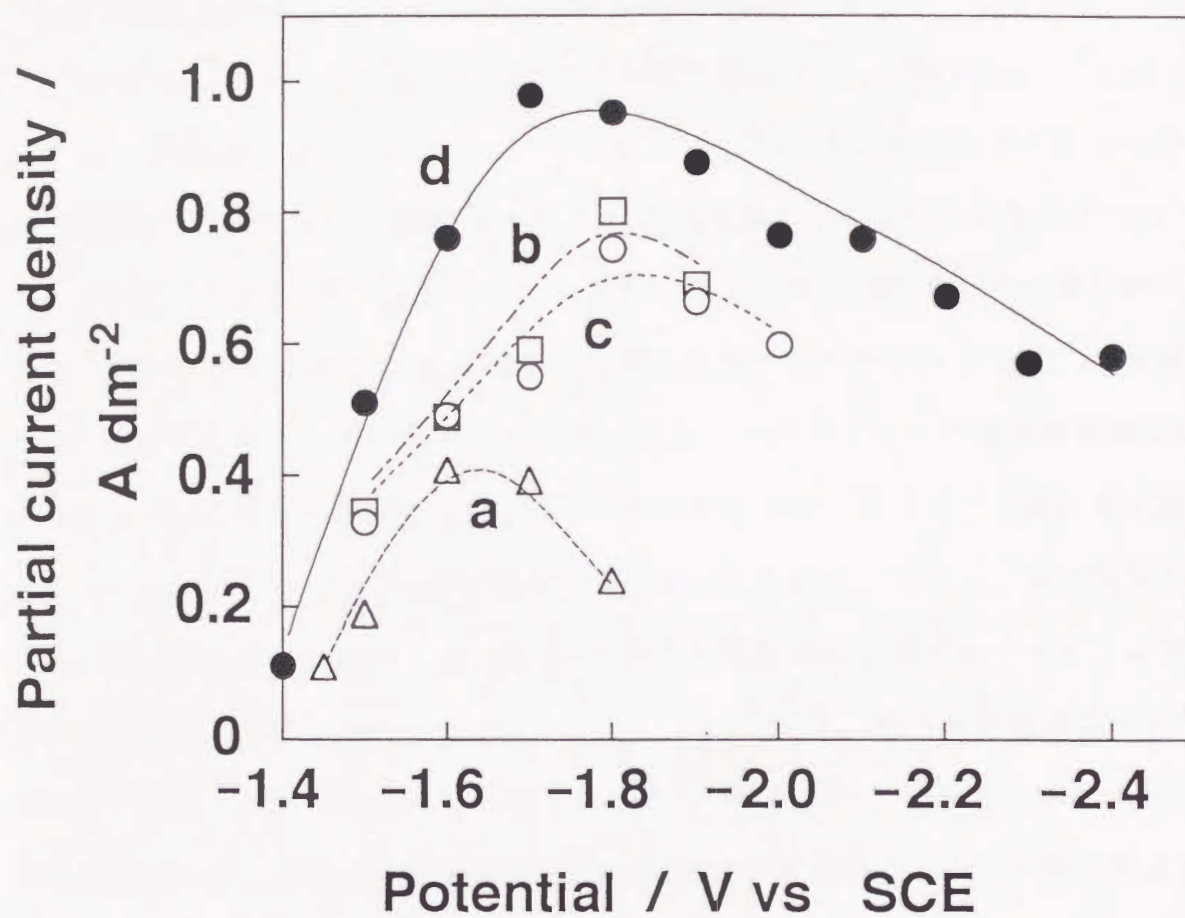


Fig. 1.5 Potential dependence of partial current densities for  $\text{HCOOH}$  formation at differently prepared Bi electrodes in  $\text{CO}_2$ -saturated  $\text{KHCO}_3$  solution: (a) Bi disc electrode; (b) Bi-Bi electrode; (c) Bi-Pt electrode; (d) Bi-GC electrode.



( $-3.5\text{ V vs SCE}$ )よりも若干低い値であった<sup>11)</sup>。しかし $-1.7\text{ V vs SCE}$ の同一電位で比較すると、Azumaらによって報告されている $0.05\text{ A dm}^{-2}$ よりも20倍も高い値であった<sup>11)</sup>。

電極の作製法の違いによる二酸化炭素の還元性能の相違についてボルタメトリーで検討した。図1.6には、Biディスク電極とBi-Pt電極について、 $50\text{ mV s}^{-1}$ の速度で測定したポテンシャルスイープ法によるボルタモグラムを示す。曲線aおよびbは、二酸化炭素飽和の重炭酸カリウム溶液中でそれぞれBiディスク電極とBi-Pt電極を用いた場合、また曲線cは窒素飽和の重炭酸カリウム溶液中でBi-Pt電極を用いて測定したものである。Biディスク電極では、曲線aに示すように電位がより卑になるにつれてカソード電流は単調に増加した。一方、曲線bに示すBi-Pt電極の場合には、カソード電流密度が高くかつ $-1.5\text{ V vs SCE}$ 付近に電流の停滞が認められた。Horiらは銅電極を用いて二酸化炭素を飽和した $\text{pH } 6.7$ のリン酸緩衝液中でボルタモグラムを測定した結果、同様な電流の停滞を観察し、その要因は二酸化炭素の還元生成物である一酸化炭素の電極表面への吸着によるとしている<sup>7)</sup>。しかし、Bi-Pt電極の場合には、二酸化炭素の電解還元主生成物は銅電極のような一酸化炭素を経由して生成されるメタンやエチレンではなくギ酸であり、かつギ酸生成には一酸化炭素を経由しないことから、Bi-Pt電極で観測された電流の停滞は一酸化炭素の吸着では説明が出来ない。一方、曲線cに示す二酸化炭素の代わりに窒素を飽和した重炭酸カリウム溶液の場合には、曲線bで停滞が観察された電位においてカソード電流が著しく低い単調な上昇曲線を示した。したがって曲線bにおける電流の停滞は、Bi-Pt電極の持つ高い二酸化炭素の還元電流効率と水素がより卑な電位で発生することに起因するものと推定した。

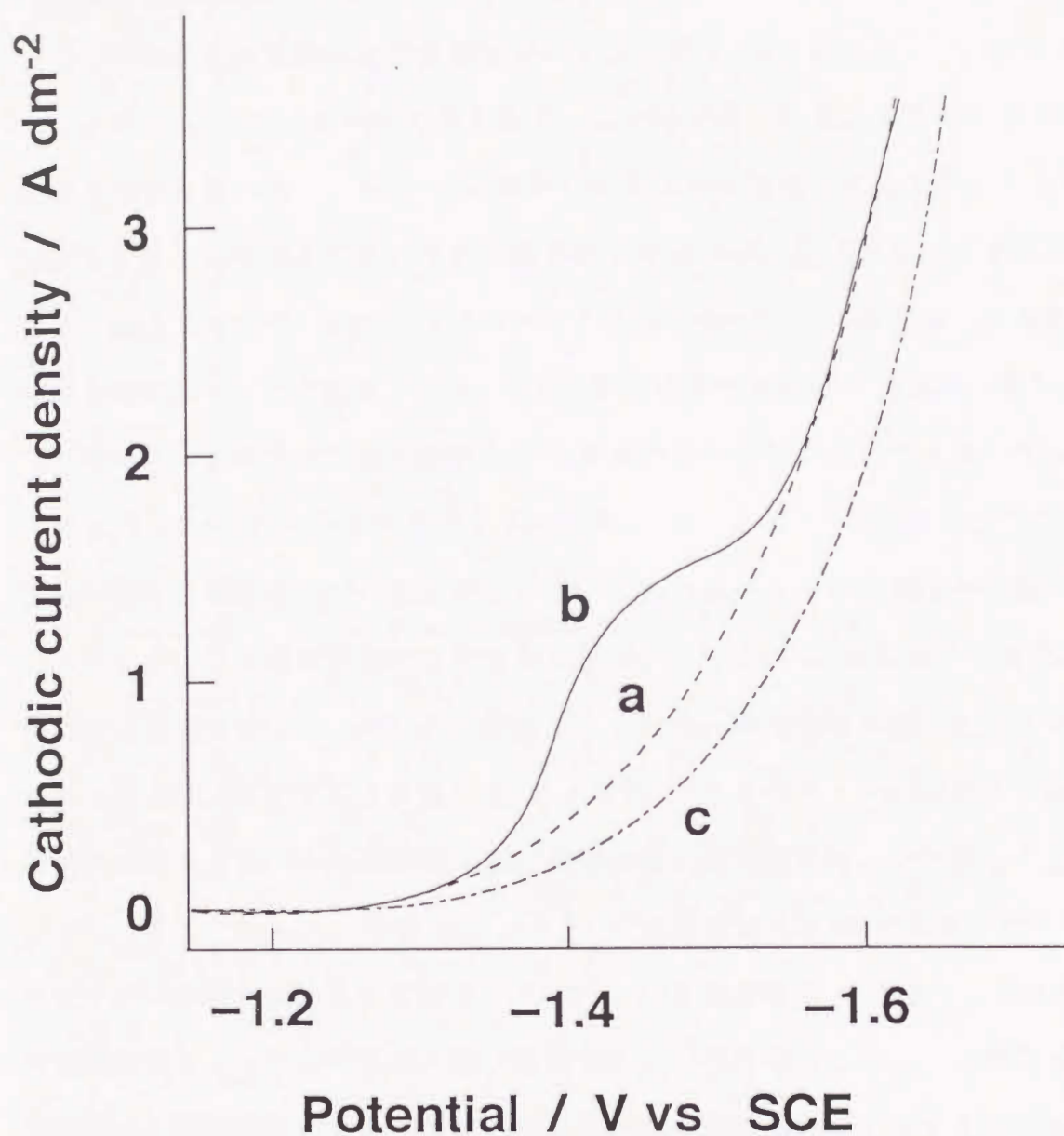


Fig. 1.6 Potential sweep voltammograms at Bi electrodes in  $\text{KHCO}_3$  solution at a sweep rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$ : (a) and (b) Bi disc and Bi-Pt electrodes in  $\text{CO}_2$ -saturated solution respectively; (c) Bi-Pt electrode in  $\text{N}_2$ -saturated solution.



### 1.3.2.2 二酸化炭素の電解還元に及ぼす電極の純度、粒子サイズおよびラフネスファクターの影響

電極の種類によるギ酸の電流効率や生成速度の違いを検討するため、ICP-AESを用いて電極表面の不純物を分析した。表1.1には、Biディスク電極およびBi-GC電極の分析結果を示す。両電極で著しい違いが認められたのは、イオウの含有量であり、Bi-GC電極の約2 ppmに対してBiディスク電極では74 ppm検出された。ギ酸の電流効率の違いは、電極表面のイオウ濃度の差が一要因となっていると考えられる。このような不純物の作用は、銅電極でも観察されている。すなわち、99.999%の銅電極を用いた場合は、99.99%の電極よりも約3倍二酸化炭素の還元効率が高いと報告されている<sup>9,24)</sup>。

図1.7には、それぞれBiディスク、Bi-Bi、Bi-PtおよびBi-GC電極表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。ピスマスメッキした電極の表面はいずれもBiディスク電極の表面よりも多孔質で、とくにBi-GC電極の場合は基質に用いたグラシーカーボンが一部露出していた。また電極表面のピスマスの粒子の大きさは、Biディスク<Bi-Bi<Bi-Pt<Bi-GC(約10 μm)電極の順序で大きく、これはギ酸生成の電流効率が高くなる傾向と一致した。

一方、Biディスク、Bi-Bi、Bi-PtおよびBi-GC電極のラフネスファクターの相対値はそれぞれ1、1.9、1.6および2.5であり、この傾向は電流効率の大小と厳密には一致しなかった。これらのことから、ギ酸生成の電流効率は、電極表面のラフネスファクターよりも表面の純度および粒子の大きさに左右され则认为られる。

Table 1.1 Impurities of surface layers of Bi disc and Bi-GC electrodes a)

Electrode	Impurities / ppm						
	S	Na	Mg	Si	Ca	Fe	Ag Ba
Bi disc	74	0.5	0.5	5	0.2	0.6	2 0.8
Bi-GC	2	9	<0.2	1	0.2	0.1	<1 <0.2

a) The following elements were not detected : Li, Al, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb.



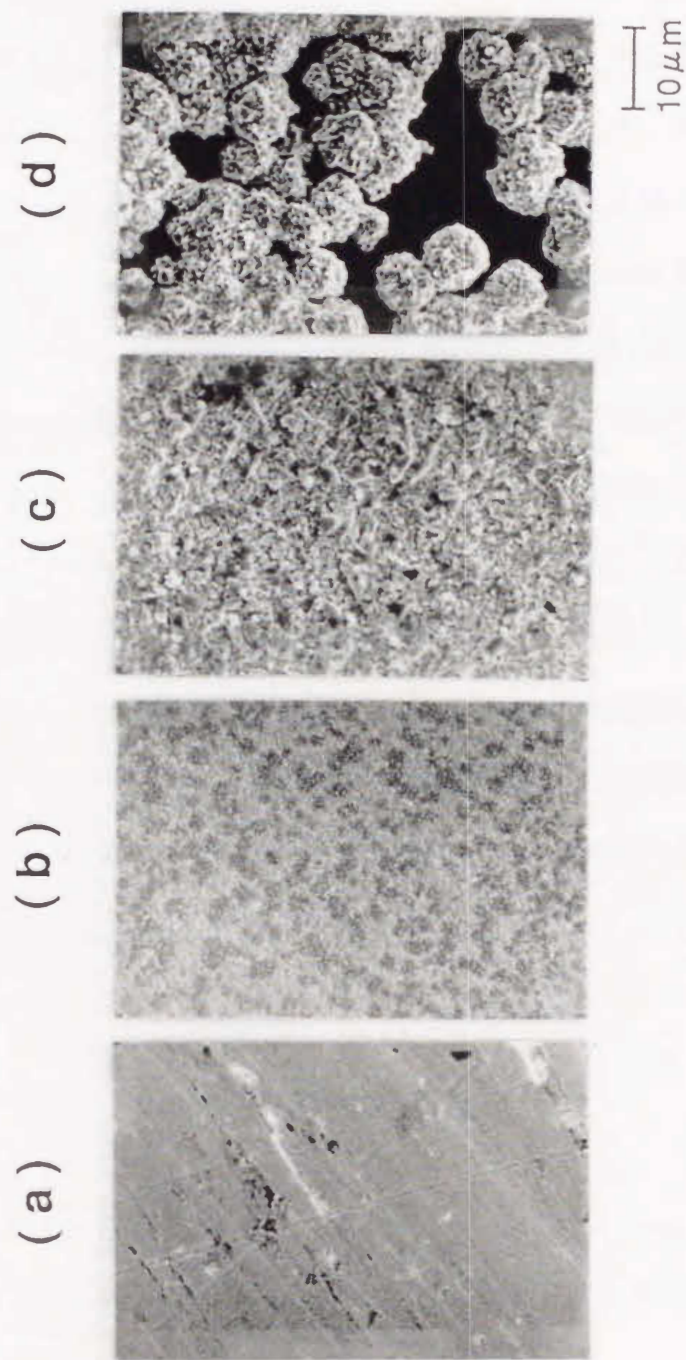
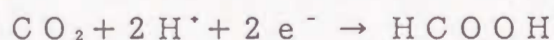
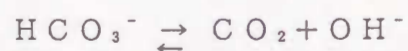


Fig. 1.7 Top view of SEM photographs of (a) Bi disc, (b) Bi-Bi, (c) Bi-Pt and (d) Bi-GC electrode surfaces.

### 1.3.2.3 重炭酸イオンの電解還元

より効率的でかつ簡便な電解還元システムを検討するため、重炭酸イオンが二酸化炭素よりも水に対する溶解度が高いことに着目した重炭酸イオンの電解還元が研究された<sup>19), 20)</sup>。この場合には水銀電極が使用された。本研究では、ビスマス電極の場合について重炭酸イオンが電気化学的に活性であるか、すなわち直接電極表面で還元されるか否かを検討するため、濃度の異なる重炭酸カリウム溶液に窒素を飽和させてBi-GC電極を用いて電解還元を実施した。その結果は図1.8に示すように、電解還元生成物としてギ酸が得られたが、その電流効率は重炭酸カリウム濃度の低下とともに大幅に減少した。同様にギ酸生成の部分電流密度は曲線c'に示すように最大で $0.2 \text{ A dm}^{-2}$ であり、これは二酸化炭素を飽和した重炭酸カリウムを電解した場合の値( $1 \text{ A dm}^{-2}$ )に比べて著しく低かった。したがって、Bi電極の場合も、Horiらが水銀電極を用いて窒素飽和の重炭酸カリウム溶液で行った結果<sup>20)</sup>と同様、以下に示すように重炭酸イオンは陰極で直接還元されず、溶液中で重炭酸イオンと平衡状態にある二酸化炭素が還元され、ギ酸が生成するものと考えられる。



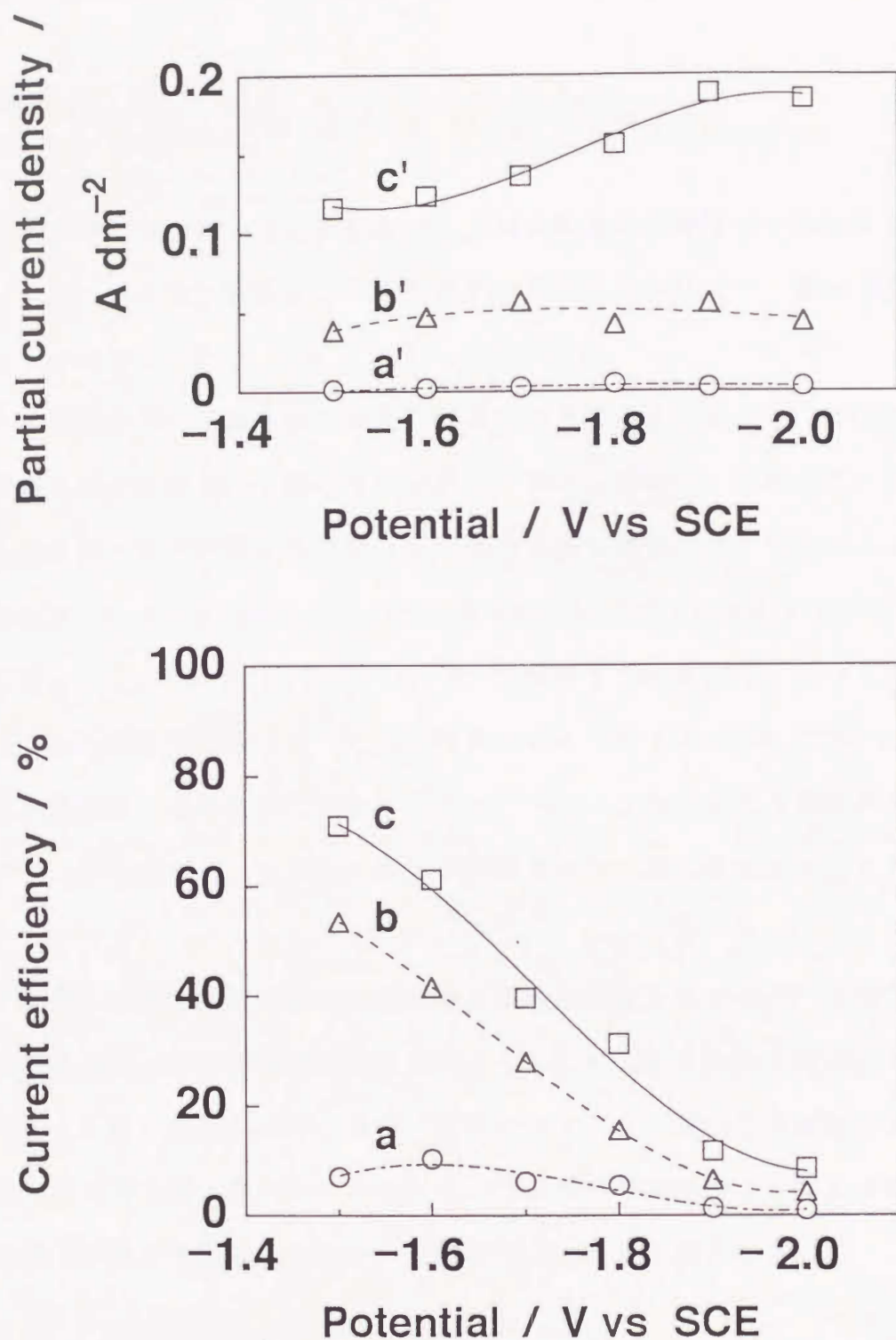


Fig. 1.8 Potential dependence of current efficiencies and partial current densities of  $\text{HCOOH}$  formation at Bi-GC electrode in  $\text{N}_2$ -saturated solutions containing different  $\text{KHCO}_3$  concentration: (a, a'), (b, b'), and (c, c'): 0.1 M, 1.0 M, and saturated  $\text{KHCO}_3$  solution respectively.



#### 1.4 まとめ

アンチモンおよびビスマス電極を用いて二酸化炭素の水溶液中における電解還元を行った。アンチモン電極は、二酸化炭素の還元能力に乏しく、電解還元生成物は大半が水素であった。

ビスマス電極を用いた場合の電解還元生成物はギ酸および水素で、他に微量の一酸化炭素も検出された。ギ酸の生成速度および電流効率は、市販のディスク電極よりも電気メッキで作製した電極の方が高く、かつ電気メッキに用いた基質の影響を受けた。とくにグラッシーカーボンを基質としてビスマスメッキした電極の場合には、 $-1.4 \sim -1.7$  V vs SCE の電位領域において、100%の電流効率でギ酸を得ることができ、その生成速度は最大約  $1 \text{ A dm}^{-2}$  であった。ギ酸の電流効率は、電極表面のラフネスファクターよりも、むしろ電極表面の純度およびメッキされたビスマス粒子の大きさが重要な役割を果たすことが示された。

ビスマス電極を用いて窒素飽和の重炭酸カリウム溶液を電解還元した場合にもギ酸が得られたが、その電流効率は濃度を高くしても二酸化炭素を飽和した場合に比べて著しく低く最大  $0.2 \text{ A dm}^{-2}$  に留まった。したがって重炭酸イオンは直接ビスマス電極で還元されるのではなく、水溶液中で重炭酸イオンと平衡状態にある二酸化炭素が電解還元を受け、ギ酸を与えたものと考えられる。

## 第2章 気相電解還元法による二酸化炭素の資源化

### 2.1 緒言

イオン交換膜に金属を接合させたSPE電極を用いる電解法は支持電解質を必要としないため、気相状態で二酸化炭素の電解還元を行うことができる。このため、火力発電所煙道の排ガスを気相状態で直接電解還元することが可能であろう。この場合には、二酸化炭素の回収装置や吸収液などを必要とせず簡素化されたプロセスとなることが期待できる。また溶媒中の不純物による電極触媒の被毒を受けずに長時間安定して電解できるであろう。

これまでイオン交換膜に銅を接合させた電極(Cu-SPE電極)を用いた二酸化炭素の気相電解還元は、DewulfらおよびCookらにより試みられている<sup>25), 26)</sup>。前者はカチオン交換膜であるNafionを用いてヒドラジンとCu(II)-ピロリン酸を組み合わせた化学メッキ法によりCu-Nafion電極を作製しているが、作製に2週間の長時間を要している<sup>25)</sup>。また、後者の場合は硫酸銅と水素化硼素ナトリウムの組合せにより化学メッキしているが、詳細な作製方法は記述されていない<sup>26)</sup>。

本研究では、Cu-Nafion電極を化学メッキ法を用いて、より効率的に作製する方法を詳細に検討した。その結果、銅ロッシェル塩-10%水素化硼素ナトリウムを組み合わせた化学メッキ法により、直径30cm以上のCu-Nafion電極を約1時間のメッキで再現性よく得ることができた。更に水溶液中における二酸化炭素の電解還元の場合には、電解質の種類や濃度が影響を及ぼしていることから、アニオン交換膜を用いたCu-Selemion電極の作製も試みた。これらの電極を二酸化炭素の気相電解還元に応用した結果、興味あることに電解還元主生

成物はCu-Nafion 電極の場合がエチレンであるのに対して、Cu-Selemion 電極の場合にはギ酸に変化した。また電解液の液抵抗を低減して効率良く電解還元を行うため、Nafion 膜の両面に化学メッキ法により銅および白金を接合させたCu-Nafion-Pt 電極を作製し、二酸化炭素の気相電解還元を行った。さらに火力発電所排ガスへの適用を考慮して、二酸化炭素の電解還元にあつた二酸化炭素濃度や二酸化炭素含有等の不純物の影響も検討した。

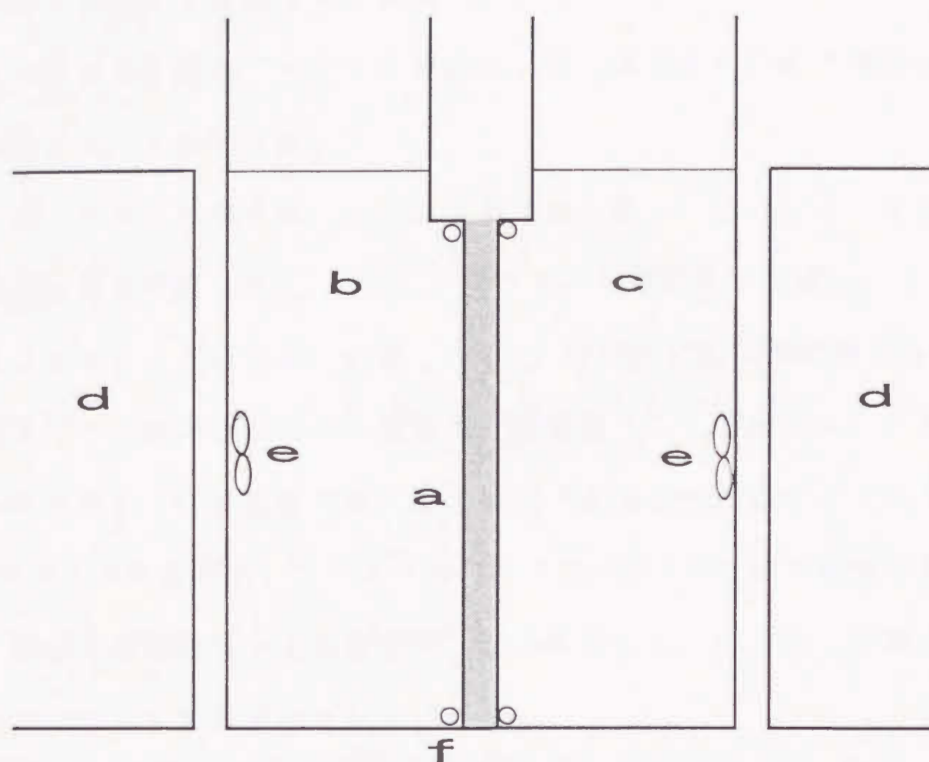


## 2.2 実験

### 2.2.1 Cu-SPE電極の作製

SPE材料として、Nafion 117(厚さ0.18mm、デュポン社製、カチオン交換膜)および Selemion AMU(厚さ0.13mm、旭硝子製、アニオン交換膜)を用いた。化学メッキの前処理として、Nafion は析出する銅とイオン交換膜の接合強度を高めるため、#1000のエメリー紙を用いて膜表面が一様に白化するまでブラストした。次に沸騰濃硝酸中に約1時間浸漬後、さらに洗浄と膜の含水率向上をはかるため、沸騰純水中に1時間浸漬した。Selemion 膜は Nafion 膜と同様にブラストしたのち、酸浸漬は行わず室温下の純水中に24時間浸漬した。

二酸化炭素の気相電解還元においては、Cu-SPE電極面上でプロトンと二酸化炭素を十分接触させる必要がある。そこで供給する二酸化炭素ガスや生成する炭化水素等の物質移動を良好にするため、化学メッキは透過法を採用し、膜面上にポーラスな銅を析出させることを試みた。化学メッキ用のセルは、供試膜で仕切られた2室より成るH型のものを用いた。試作の初期段階ではセルを垂直に置いて、すなわちメッキ液を上室、還元液を下室としてメッキを行ったが、とくに水素化硼素ナトリウムを用いた場合、下室の溶液をマグネットスターラーで攪拌しても下室の上部に気泡が貯留したため、メッキ液と還元液が十分接触せず、均一な銅の析出が行われなかった。このため図2.1に示すようにセルを水平に設置し、供試膜を介して左右にそれぞれメッキ液と還元液を配置する方法を採用した。化学メッキは、両室にメッキ液および還元液を各200ml供給後、25℃の温度条件下で最大24時間実施した。見かけの化学メッキ面積は約12.5cm<sup>2</sup>(直径4cm)であった。メッキ中は、両液を膜面に均一に接触させることおよび膜面へのガス付着を抑制するため、約800rpmの速度で水流が膜面に対して平行になるように、常時マグネットスターラーを用いて攪拌した。



- a : Ion-exchange membrane(Nafion or Selemion)
- b : Plating solution
- c : Reducing solution
- d : Magnetic stirrer
- e : Magnet
- f : Packing

Fig. 2.1 Schematic diagram of chemical plating cell  
for making Cu-SPE composite electrode.

用いたメッキ液および還元液の種類を表2.1に示す。メッキ液としてロッシェル塩、EDTA塩およびピロリン酸塩を、また還元液としてホルマリン、水素化硼素ナトリウムおよびヒドラジンを用いた。全ての試薬は市販の特級品、また使用水には脱イオン水を用いた。

得られたCu-SPE電極は、Liuらの方法に従い、マルチメーターで銅析出表面の電気抵抗を測定した<sup>27)</sup>。また、銅～SPE間の密着強度は、JISに準拠してXカットテープ法により評価した<sup>28)</sup>。銅の析出量は濃硝酸を用いて溶解した後、ICPで測定し、単位面積あたりの重量として算出した。また析出した銅の粒子サイズおよび断面厚さは、走査型電子顕微鏡付X線マイクロアナライザー(EMPA:日本電子製、JXA-840A型)を用いて拡大観察により求めた。なお、表面の電気抵抗が $1\Omega$ 以下で、かつ密着性のよいものを二酸化炭素気相電解還元用Cu-SPE電極として用いた。

## 2.2.2 二酸化炭素の気相電解還元

二酸化炭素の気相電解還元には、図2.2に示す陰極室、中間室および陽極室の3室より構成されたアクリル製の電解セルを用いた。陰極および中間室をCu-SPE電極により隔離し、金属面をガス側になるよう配置した。陽極および中間室は、電解還元生成物が陽極で酸化されないようにメッキしていないNafion 324膜で隔離した。

二酸化炭素ガスは、純度99.995%の市販品を用いた。模擬排ガスすなわち二酸化炭素/一酸化窒素/二酸化いおうの混合ガスは、99.999%窒素ガスをバランスとしてマスフローコントローラーを用いて所定の濃度に調製した。セル内のガスは、大気圧下でペリスタポンプを用いて $150\text{ ml min}^{-1}$ の速度で循環供給した。

電解還元におけるCu-SPE電極への電気接続は、Cu-SPE電極と陰極



Table 2.1 Kind and composition of Cu electroless plating bath

Plating solution

Kind	Composition	
Rochelle salt	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3.5 g / $\ell$
	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	34.0 g / $\ell$
	NaOH	7.0 g / $\ell$
	$\text{NaCO}_3$	3.0 g / $\ell$
	pH	13.1
EDTA salt	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.0 g / $\ell$
	EDTA $\cdot 2\text{Na}$	65.0 g / $\ell$
	NaOH	40.0 g / $\ell$
	pH	13.3
Pyrophosphate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.9 g / $\ell$
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	223.0 g / $\ell$
	25% $\text{NH}_4\text{OH}$	10 m $\ell$ / $\ell$
	pH	11.5

Reducing solution

Kind	Composition	
Sodium boron hydride	$\text{NaBH}_4$	1 ~ 10 %
	pH	9.5 ~ 9.8
Hydrazine	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 ~ 10 %
	pH	11.1 ~ 12.0
Formalin	HCHO	37 %

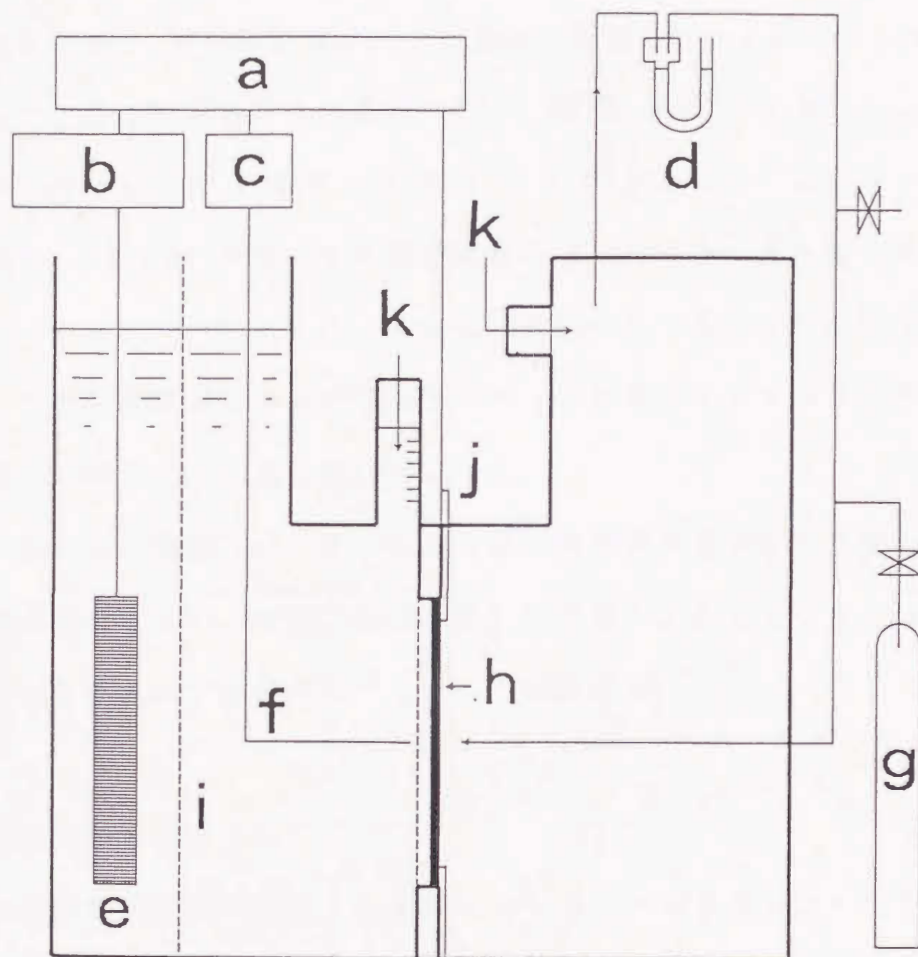


Fig. 2.2 Schematic diagram of electrolytic cell with Cu/SPE composite electrode: (a) Potentiostat; (b) Coulometer; (c) SCE; (d) Manometer; (e) Pt anode; (f) Luggin capillary; (g) CO<sub>2</sub> gas bomb; (h) Cu-SPE electrode; (i) Nafion; (j) Pt ring contact; (k) Gas sampling.

室の間に白金箔リングを挿入し、これをクリップ止めた。Cu-SPE電極の見かけの電極面積は $6.15\text{ cm}^2$ であった。陽極および中間室には、合計 $150\text{ ml}$ の $0.5\text{ M}$ 硫酸カリウム水溶液を供給した。in-situな銅メッキを行いながら二酸化炭素の気相電解還元を行う際には、 $5 \times 10^{-4}$ および $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ 硫酸銅を中間室中の $0.5\text{ M}$ 硫酸カリウム水溶液に添加した。陽極および参照電極には、それぞれ白金網電極および飽和カロメル電極(SCE)を用いた。電解還元は、ポテンシオスタット(北斗電工製 HZ-1A型)およびクーロンメーター(北斗電工製 HF-201型)を用いて定電位電解により行った。通電量は長時間電解以外、 $100$ クーロン一定とした。なお長時間電解して電極の安定性を評価する実験では、二酸化炭素ガスおよび硫酸カリウム溶液を $250 \sim 300$ クーロン通電毎に新品と交換後、くり返し電解を行った。

またCu-Nafion-Pt電極を用いて二酸化炭素の気相電解還元を行う場合は銅接合面には二酸化炭素ガスを、また白金接合面にはプロトン源として $0.5\text{ M}$ 硫酸カリウム水溶液を供給し、浴電圧を一定として電解した。

### 2.2.3 電解還元生成物の分析

ガス生成物は電解還元終了時に圧力を読み取った後、マイクロシリンジを用いて陰極および中間室より、また液体生成物は中間室より採取した。メタン、エチレンおよびエタンの分析は、FID付きのガスクロマトグラフ(日立G3000型)を用いて行った。すなわちカラムには $30/60$ メッシュの活性炭を充填した $3\text{ mm } \phi \times 2\text{ m}$ のステンレス管、キャリアーガスには、 $35\text{ ml min}^{-1}$ のヘリウムガスを用いて $80$ から $160^\circ\text{C}$ まで $20^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温を行いつつ分析した。生成物の定量分析は、インテグレーター(日立D-2500型)を用いてピーク面積にもとづき行った。一酸化炭素の分析はメタナイザーを用いてメタン変換後、上記と同様に分析した。水素の分析は、TCD付のガスクロマトグラ



フ(日立 163型)を用い、カラムには30/60メッシュの活性炭を充填した3mm×2mのステンレス管、キャリアーガスには流量35ml min<sup>-1</sup>の窒素を用いて、温度を160℃一定として行った。またギ酸の分析は、イオンクロマトグラフ(横河 IC-7000型)を用い、カラムにはエクセルパックCHA-E11、溶離液には25mM硫酸ナトリウムを用いて、供給速度を1ml min<sup>-1</sup>、温度を60℃一定として行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 Cu-SPE電極の作製

#### 2.3.1.1 Cu-Nafion電極

表2.1に示す種々のメッキ液および還元液の組み合わせによりCu-Nafion電極を作製し、外観観察、表面電気抵抗および密着力を評価した。それらの結果を表2.2に示す。銅ロッシェル塩と5種類の還元液の組み合わせでは、還元液として10%水素化硼素ナトリウムを用いた場合にのみ良好な銅の析出が観察された。これは化学メッキを開始して約1時間後には、表面の電気抵抗が1Ω以下まで低下し、かつ膜面に対する析出銅の密着力も優れていた。他の組み合わせでは銅は殆んど析出せず、24時間メッキ後も表面の電気抵抗は高かった。銅EDTA塩系のメッキ液を用いた場合には、10%ヒドラジン、10%水素化硼素ナトリウムおよび37%ホルマリンとの組み合わせにより、いずれも表面の電気抵抗が1Ω以下のCu-Nafion電極が得られた。しかしこれらは部分的に析出した銅の剥離が生じた。また銅ピロリン酸塩系と5種類の還元液の組み合わせでは、1%ヒドラジンのみ良好な銅の析出が観察された。表面の電気抵抗は24時間後に1Ω以下まで低下し、かつ密着力も優れていた。他は、銅の析出が殆どなく、24時間後も抵抗値は高かった。

銅が析出した膜面は、メッキ液と還元液の組み合わせにより異なった。すなわち銅ピロリン酸塩とヒドラジンの組み合わせでは、銅は膜の還元液側に析出した。一方、他の組み合わせでは、メッキ液側に析出した。化学メッキにおける銅の析出位置は、基本的にイオン交換膜に対するメッキ剤と還元剤の透過速度の差により決定されると考えられるが、これまで塩化白金酸とヒドラジンまたは水素化硼素ナトリウムの組み合わせにより作製されたPt-Nafion電極の場合、白金の析

Table 2.2 Characterization of Cu/Nafion electrodes

Cu plating solution	Reducing solution	Surface resist. A side	Adhesion B side a)	Remarks
Rochelle salt	1% $N_2H_4$	X	X	No Cu deposited even after 24h.
	10% $N_2H_4$	X	X	>100K $\Omega$ after 24h.
	1% $NaBH_4$	$\Delta$	X	Although partly <1 $\Omega$ , reproducibility was poor.
	10% $NaBH_4$	O	X	Well-bonded and <1 $\Omega$ electrode was prepared at 1h.
	37% HCHO	X	X	No Cu deposited even after 24h.
EDTA salt	1% $N_2H_4$	X	X	No Cu deposited even after 24h.
	10% $N_2H_4$	O	X	<1 $\Omega$ electrode was prepared, but adhesion was poor.
	1% $NaBH_4$	X	X	> 100K $\Omega$ after 24h despite uniform deposition.
	10% $NaBH_4$	O	X	<1 $\Omega$ electrode was prepared, but adhesion was poor.
	37% HCHO	O	X	<1 $\Omega$ electrode was prepared, but adhesion was poor.
Pyrophosphate	1% $N_2H_4$	X	O	Well-bonded and <1 $\Omega$ electrode was prepared at 24h.
	10% $N_2H_4$	X	X	> 100K $\Omega$ after 24h despite uniform deposition.
	1% $NaBH_4$	$\Delta$	X	Although partly <10 $\Omega$ , reproducibility was poor.
	10% $NaBH_4$	X	X	Cu scarcely deposited after 5h.
	37% HCHO	X	X	No Cu deposited even after 24h.

Symbols: Surface resistance: O; <1 $\Omega$ ,  $\Delta$ ; 1~10 $\Omega$ , X; >10 $\Omega$ , Adhesion: O; no peeling,  $\Delta$ ; partial peeling, X; larger peeling at cut part, —; no test conducted due to high surface resistance.

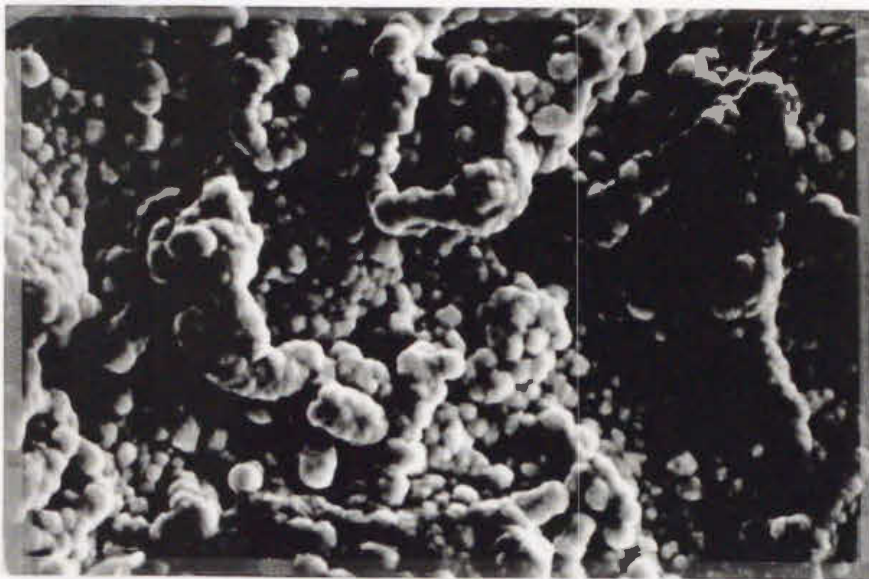
a) A and B sides: the plating solution and the reducing solution side respectively.



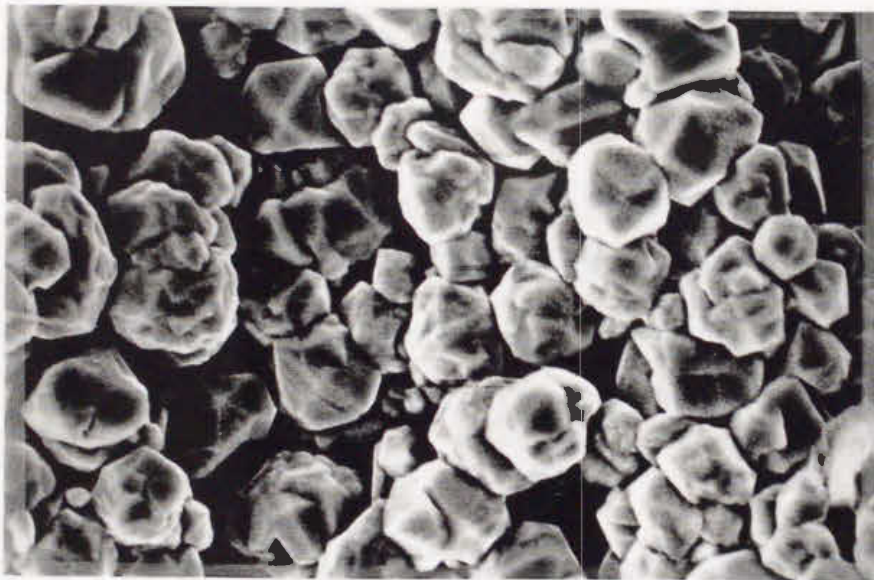
出面はメッキ液側であると報告されている<sup>29)</sup>。これは、カチオン交換膜である Nafion と白金錯体(アニオン錯体)との電気的な反発によるものである。すなわち還元剤の方が、メッキ剤に優先して Nafion 膜中を透過することを示している。この考えに基づくと、本研究で作製された電極の銅の析出位置は Nafion 膜がカチオン交換膜であり、用いたメッキ剤(銅錯体)は、全てカチオン錯体であるため還元液側となり易い。しかし、上述のように銅ピロリン酸塩-ヒドラジンの組み合わせにおける銅の析出位置はメッキ液側であった。その理由は以下のように考えられる。すなわち銅錯体がカチオンであっても、Nafion 膜中への透過速度はイオンの大きさに左右されるであろう。このことは、界面活性剤などのような巨大有機カチオンの場合、カチオン交換膜を透過する際には高い電気抵抗を示すことにより支持される<sup>30)</sup>。したがって、大きなイオンサイズをもつ銅 EDTA 塩や銅ロッシェル塩などの銅錯体の場合、還元剤の方がカチオン膜を優先的に透過し、その結果銅はメッキ液側に析出したものと考えられる。一方、ピロリン酸塩は水素化硼素ナトリウムと組み合わせると銅の析出位置がメッキ液側になり、ヒドラジンと組み合わせた場合には、還元液側となっている。これは、水素化硼素ナトリウムの場合には、恐らく自己分解によって発生した水素ガスが水素化硼素ナトリウムの膜への透過を加速したためと考えられる。

図 2.3 は、銅ロッシェル塩 / 10 % 水素化硼素ナトリウム (Cu-Nafion 電極 I) およびピロリン酸塩 / 1 % ヒドラジン (Cu-Nafion 電極 II) の組み合わせにより得られた Cu-Nafion 電極の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。それらの単位面積あたりの銅の析出量および厚さはそれぞれ、 $2 \text{ mg cm}^{-2}$ 、 $10 \text{ mg cm}^{-2}$  および  $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 、 $8 \sim 15 \mu\text{m}$  であった。SEM の拡大観察によると Cu-Nafion 電極 II は、直径約  $3 \mu\text{m}$  の角の多い多孔質の粒子であるのに対して、Cu-Nafion 電極 I はやや丸みを帯びた直径的  $1 \mu\text{m}$  の粒子であった。したがって電極 I の方が電極 II に比べて表面性が大きく、多孔質の程度が小さかった。

( a )



( b )



1  $\mu$  m

Fig. 2.3 Top view of SEM micrograph of Cu/Nafion electrode surface prepared from (a) Rochelle salt / 10%  $\text{NaBH}_4$  for 1h and (b) pyrophosphate / 1%  $\text{N}_2\text{H}_4$  for 24h.



#### 2.3.1.2 Cu-Selemion 電極

Cu-Selemion 電極の作製には、ロッシェル塩／10%水素化硼素ナトリウムおよびピロリン酸塩／1%ヒドラジンの組み合わせによる化学メッキを適用した。その結果、前者はメッキを開始して約1時間後に表面電気抵抗が $1\Omega$ 以下まで低下し、かつ密着力も優れていた。なお銅の析出位置はメッキ液側であった。しかし後者の場合、24時間後も良好な銅の析出は得られなかった。

#### 2.3.1.3 Cu-Nafion-Pt 電極

膜の片側に銅を接合させた Cu-Nafion および Cu-Selemion 電極は、気相電解還元時に中間室および陽極室の電解液の抵抗が電解時の浴電圧を高くする要因となる。そこで効率の良い気相電解還元を行うため、Nafion 膜の両面に化学メッキ法により陰極として銅、陽極として白金または銅を接合させた電極の作製を試みた。

銅メッキ浴として、銅ロッシェル塩／10%水素化硼素ナトリウム、また白金メッキ浴として0.3%塩化白金酸／10%水素化硼素ナトリウムを用いた。メッキの順序は、図2.4に示すように Nafion 膜の片面に一旦、銅メッキした後、メッキ液および還元液を新しいものと交換し、更に逆の面に銅メッキまたは白金メッキを行う方法と一旦銅メッキした後、更に白金メッキする3通りの方法で行った。各メッキは、Nafion 膜を介してメッキ液および還元液を左右のメッキセルにそれぞれ約300ml供給した。メッキ中は、マグネットスターラーを用いてメッキ液および還元液が膜面に対して平行流となるように、約800rpmの速度で常時攪拌しつつ、最高8時間メッキを行った。

その結果、表2.3に示すようにいずれの場合も金属が析出し、電極表面の電気抵抗は $1\Omega$ 以下まで低下したが、初めに銅または白金メッキした後、反対側に銅メッキしたもの、すなわち Cu-Nafion-Cu および Pt-Nafion-Cu 電極は析



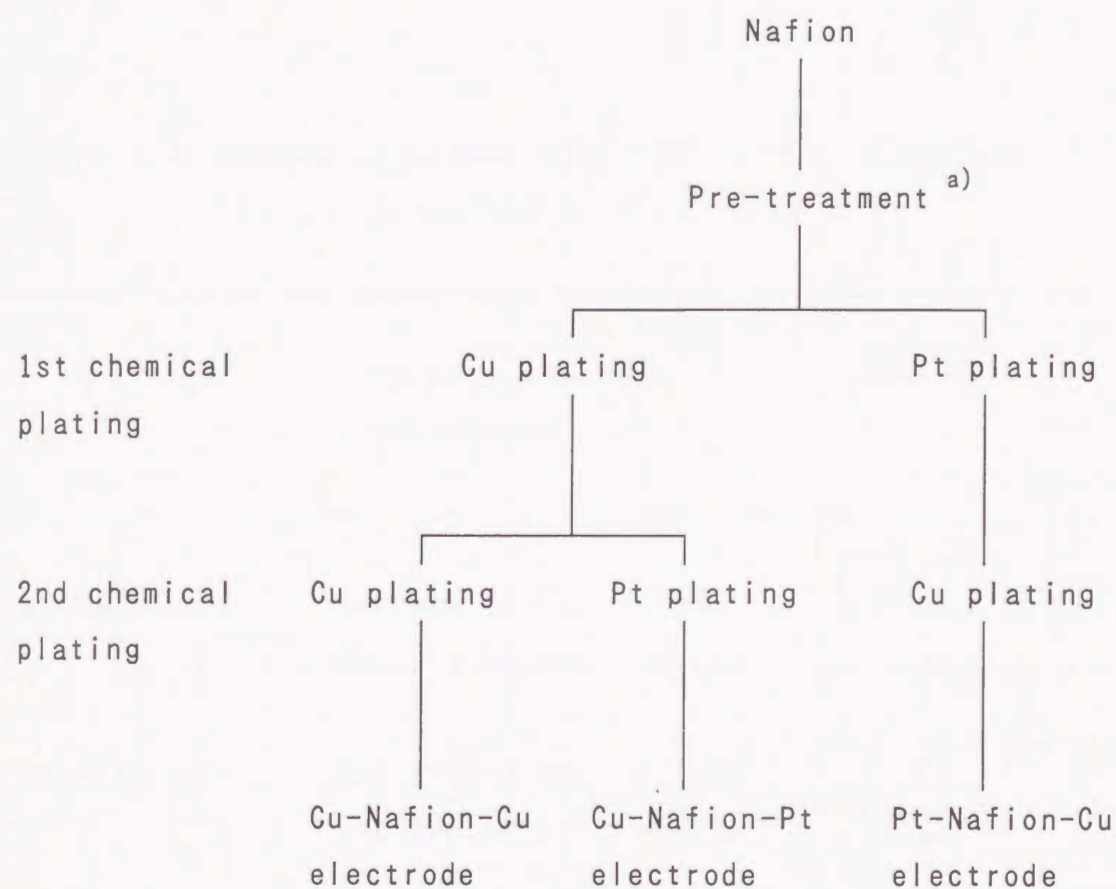


Fig. 2.4 Experimental methods for making Cu-Nafion-Cu, Cu-Nafion-Pt and Pt-Nafion-Cu electrodes:  
a) Blasting, dipping in conc.  $\text{HNO}_3$ , rinsing in deionized water etc..

Table 2.3 Characterization of Cu-Nafion-Cu, Cu-Nafion-Pt and Pt-Nafion-Cu electrodes

Electrode	Surface electro-resistance		Adhesion
Cu-Nafion-Cu	1st plated Cu	$< 1 \Omega$	○
	2nd plated Cu	$< 1 \Omega$	△
Cu-Nafion-Pt	1st plated Cu	$< 1 \Omega$	○
	2nd plated Pt	$< 1 \Omega$	○
Pt-Nafion-Cu	1st plated Pt	$< 1 \Omega$	○
	2nd plated Cu	$< 1 \Omega$	△

Symbols: adhesion; ○; no peeling, △; partial peeling

出金属と Nafion 膜との密着性が乏しく、一部析出金属の剥離が観察された。一方、銅メッキ後に更に白金メッキして得られた Cu-Nafion-Pt 電極は、メッキ時間約 2 時間で電極の電気表面抵抗が両面とも  $1\ \Omega$  以下まで低下し、かつ Nafion 膜と析出金属との密着性も良好であった。したがって銅ロッシェル塩 / 10 % 水素化硼素ナトリウムを用いて Nafion 膜の片側面に銅メッキした後、次に 0.3 % 塩化白金酸 / 10 % 水素化硼素ナトリウムを用いて反対側に白金メッキすることにより、良好な Cu-Nafion-Pt 電極が得られることがわかった。

### 2.3.2 Cu-SPE 電極を用いた二酸化炭素の気相電解還元

#### 2.3.2.1 Cu-Nafion 電極

2 種類の Cu-Nafion 電極を用いて、 $-1.5\text{ V vs SCE}$  における二酸化炭素の気相電解還元を行った。電解還元生成物は、陰極室のみならず中間室においても得られた。このことは還元生成物の一部が電解還元中に Nafion 膜を透過することが示唆された。両者の電解還元生成物の電流効率の比は、陰極室 / 中間室 :  $10 / 1$  であった。

陰極室と中間室における電解還元生成物を合計した電流効率を表 2.4 に示す。その結果、Cu-Nafion 電極の I と II における水素発生電流効率は、それぞれ 87 および 95 % であった。電解還元主生成物はエチレンで、電流効率は 3.5 ~ 8.8 %、一酸化炭素は 2.0 ~ 2.6 %、ギ酸は 3.2 ~ 5.9 %、その他に微量のエタンおよびメタンが検出された。これらの値は用いた電極の種類により異なった。すなわち電極 I と II を比較すると前者の方が約 2 倍、二酸化炭素の電流効率が高かった。これは電極 I の方が銅の粒子が小さく接触面積が大きいため、二酸化炭素の還元がより効率的に行われたためと考えられる。

電極 I について電流効率と部分電流密度 ( $i_c$ ) の電位依存性を調べた。その結



Table 2.4 Current efficiencies of products in gas-phase CO<sub>2</sub> electroreduction at Cu-Nafion electrodes at -1.5 V vs SCE <sup>a)</sup>.

electrode	Current efficiencies / %					
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HCOOH	Total <sup>b)</sup>
						H <sub>2</sub>
						Sum total
<hr/>						
Cu-Nafion						
electrode I	8.8	<0.1	2.6	0.1	5.9	17.4
						86.8
						104.2
<hr/>						
Cu-Nafion						
electrode II	3.5	<0.1	2.0	0.1	3.2	8.8
						95.3
						104.1
<hr/>						

a)Counter solution = 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: quantity of electricity passed = 100C; T = room temp.

b)Total current efficiency for reduction products from CO<sub>2</sub>

果を図 2.5 に示す。水素発生 of 電流効率は、 $-1.3 \sim -1.8 \text{ V vs SCE}$  の電位領域において  $80 \sim 90 \%$  であった。電位を  $-2.0 \text{ V}$  まで更に卑にすると、電流効率は約  $100 \%$  まで上昇した。一方二酸化炭素還元電流効率は、 $-1.5 \text{ V vs SCE}$  において最大の  $19 \%$  を示した(図 2.5、曲線 c)。一酸化炭素、ギ酸、エチレンおよびエタンは、 $-1.3 \sim -1.5 \text{ V vs SCE}$  の電位領域において  $5 \%$  前後の電流効率を示した。電位を更に卑にすると、エチレンの電流効率は増大し、逆に他の電解還元生成物の電流効率は低下した。エチレンの電流効率は  $-1.8 \text{ V vs SCE}$  で最大約  $15 \%$  に達し、そのときの部分電流密度は約  $0.5 \text{ A dm}^{-2}$  であった。これは H o r i らが銅電極を用いて  $0.05 \text{ M}$  硫酸カリウム水溶液中で  $-1.47 \text{ V vs SHE}$  において二酸化炭素の電解還元を行ったときの値 ( $0.45 \text{ A dm}^{-2}$ ) とほぼ同等であった<sup>31)</sup>。このような電位依存性は、メタンおよびアルコールの場合を除くと、N o d a らの銅電極を用いた水溶液中における二酸化炭素の電解還元の結果<sup>32)</sup> にほぼ一致した。炭化水素の生成電流効率は、C o o k らが気相電解で得た値 ( $7 \%$ )<sup>26)</sup> よりも約 2 倍高く、D e w u l f らの値 ( $17 \%$ )<sup>25)</sup> よりも若干低い値であった。しかし著者の作製した Cu-Nafion 電極は、作製時間の面で効率的であり、かつ直径  $30 \text{ cm}$  (約  $700 \text{ cm}^2$ ) 以上の電極が再現性良く得られる点で注目される。

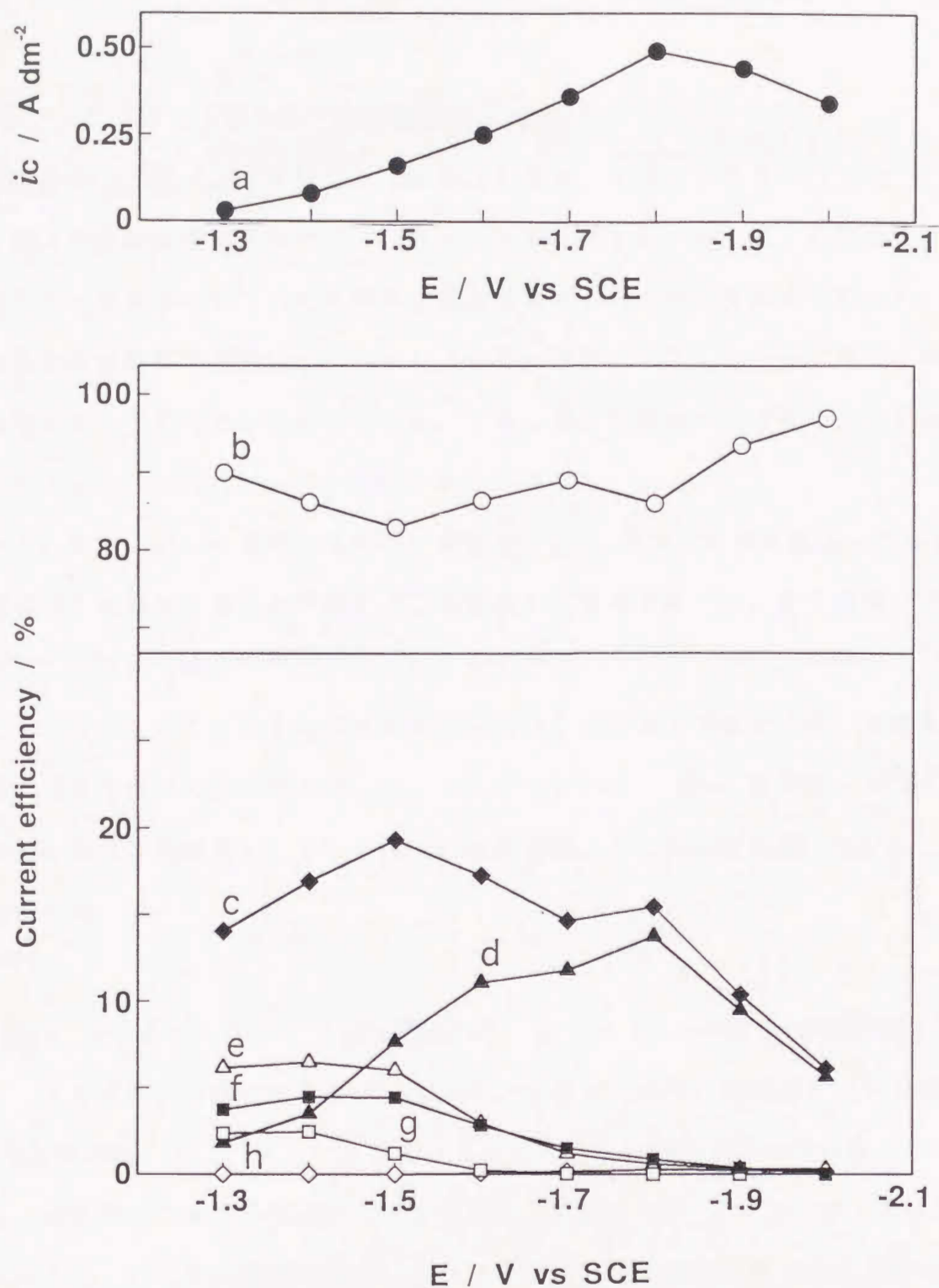


Fig. 2.5 Potential dependence of current efficiency and partial current density ( $i_c$ ) for the reduction of  $\text{CO}_2$  at Cu/Nafion electrode-1: (a) partial current density for the reduction of  $\text{CO}_2$ ; (b) current efficiency for  $\text{H}_2$  evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from  $\text{CO}_2$ ; (d), (e), (f), (g) and (h); current efficiencies for  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{CH}_4$  respectively.



### 2.3.2.2 Cu-Nafion電極の安定性

水溶液中の二酸化炭素電解還元で銅電極を適用した場合、図2.6に示すように二酸化炭素還元電流効率が20分経過後急激に低下し、さらに80分経過後には約5%まで低下した。逆に水素発生電流効率は30~95%まで上昇した。また電流密度は電解還元開始後、約40分までは急激に低下し、それ以降は水素発生電流効率の上昇とともに高くなった。これら電流効率の不安定性については、Kyriacouらによっても観察されている<sup>14)</sup>。

一方、Cu-Nafion電極Iを用いて常温下、 $-1.7\text{ V vs SCE}$ において気相電解還元した場合の電流効率および電流密度の安定性を調べた。その結果、図2.7に示すように平均電流密度は時間とともに漸減した。また電流効率は、c、d、e、f、g、hに示すように5時間経過後もほとんど変化がなかった。水素発生の電流効率もほとんど一定であった。したがってCu-Nafion電極は、水溶液中の二酸化炭素の電解還元で用いられている銅電極よりも安定性に優れていることがわかった。

### 2.3.2.3 Cu-Nafion電極へのin-situ銅メッキの適用

Cookらは、陰極にグラッシ-カーボンを用いて溶液に硫酸銅のような銅(II)塩を添加後、in-situなメッキを行いつつ二酸化炭素の電解還元を行うと、電流効率および電流値が向上することを見出した<sup>33)</sup>。一方、第1章に述べたように、ピスマス電極の場合にはメッキに用いる基質の種類が還元生成物の電流効率などに影響を及ぼすことが示された。そこで基質を銅として0.1 M 硫酸カリウム溶液に $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ 硫酸銅を添加して、二酸化炭素の電解還元を行った。その結果、図2.8に示すように二酸化炭素還元電流効率は漸減傾向となり、急激な二酸化炭素の低下は抑制され、160分後も20%以上の電流効率が確保された。さらに電流密度も漸増傾向となった。

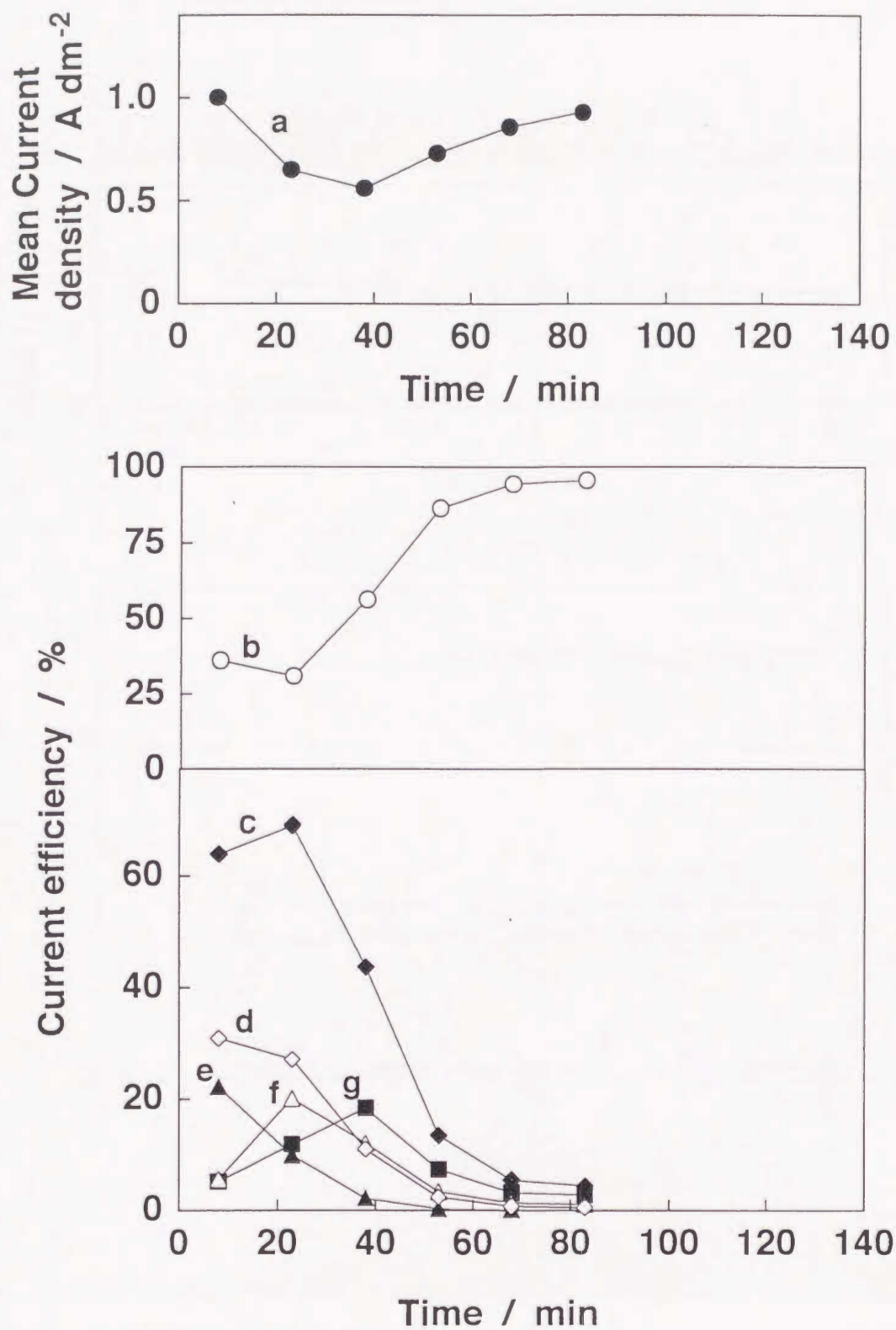


Fig. 2.6 Time dependence of mean current density and current efficiency at Cu electrode at  $-1.65$  V vs SCE in  $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4$  solution: (a) current density; (b) current efficiency for  $\text{H}_2$  evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from  $\text{CO}_2$ ; (d), (e), (f) and (g); current efficiencies for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{HCOOH}$  respectively.

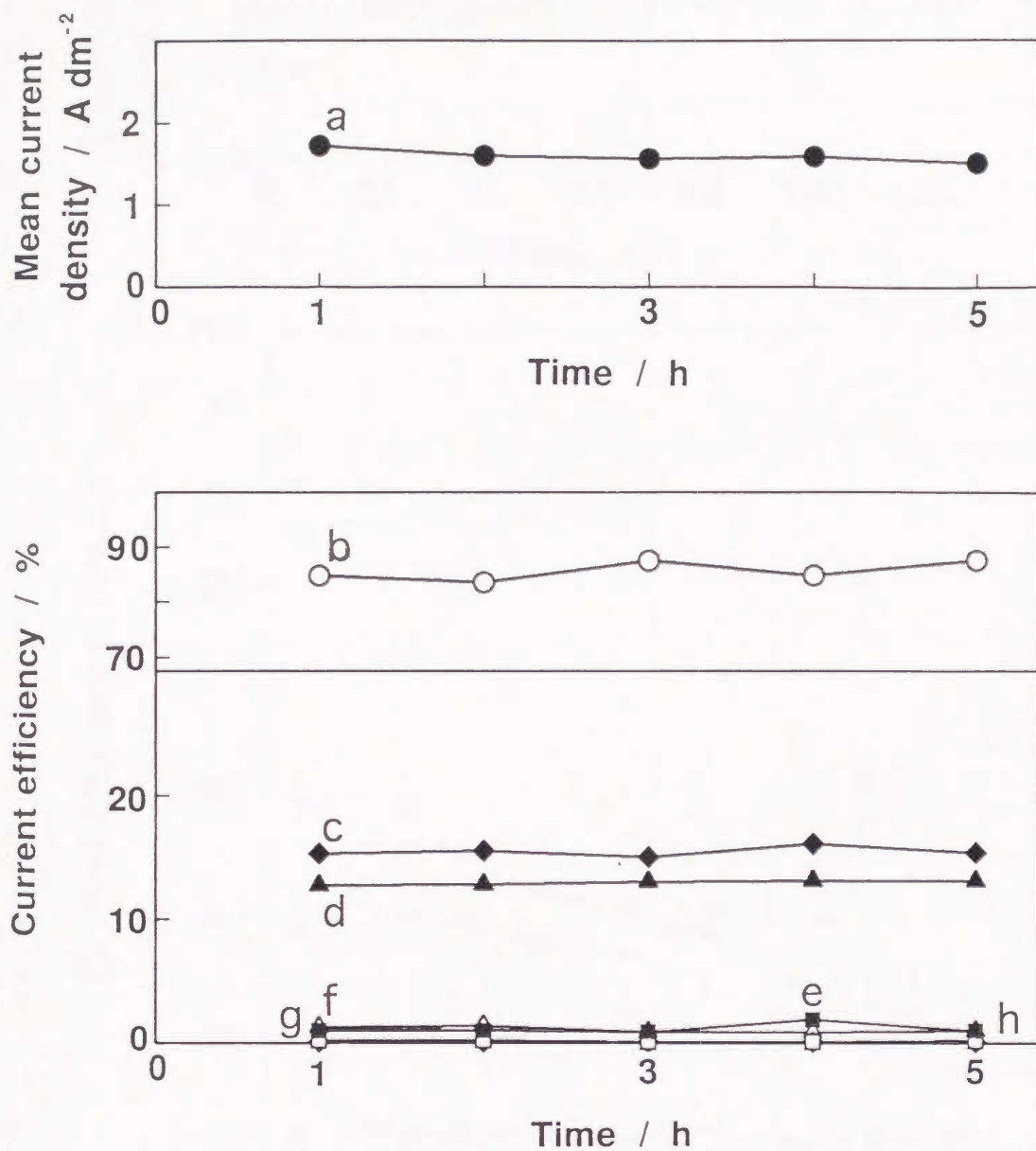


Fig. 2.7 Time dependence of mean current density and current efficiency at Cu/Nafion electrode-I at -1.7 V vs SCE: (a) current density; (b) current efficiency for H<sub>2</sub> evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from CO<sub>2</sub>; (d), (e), (f), (g), and (h); current efficiencies for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCOOH, CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> respectively.



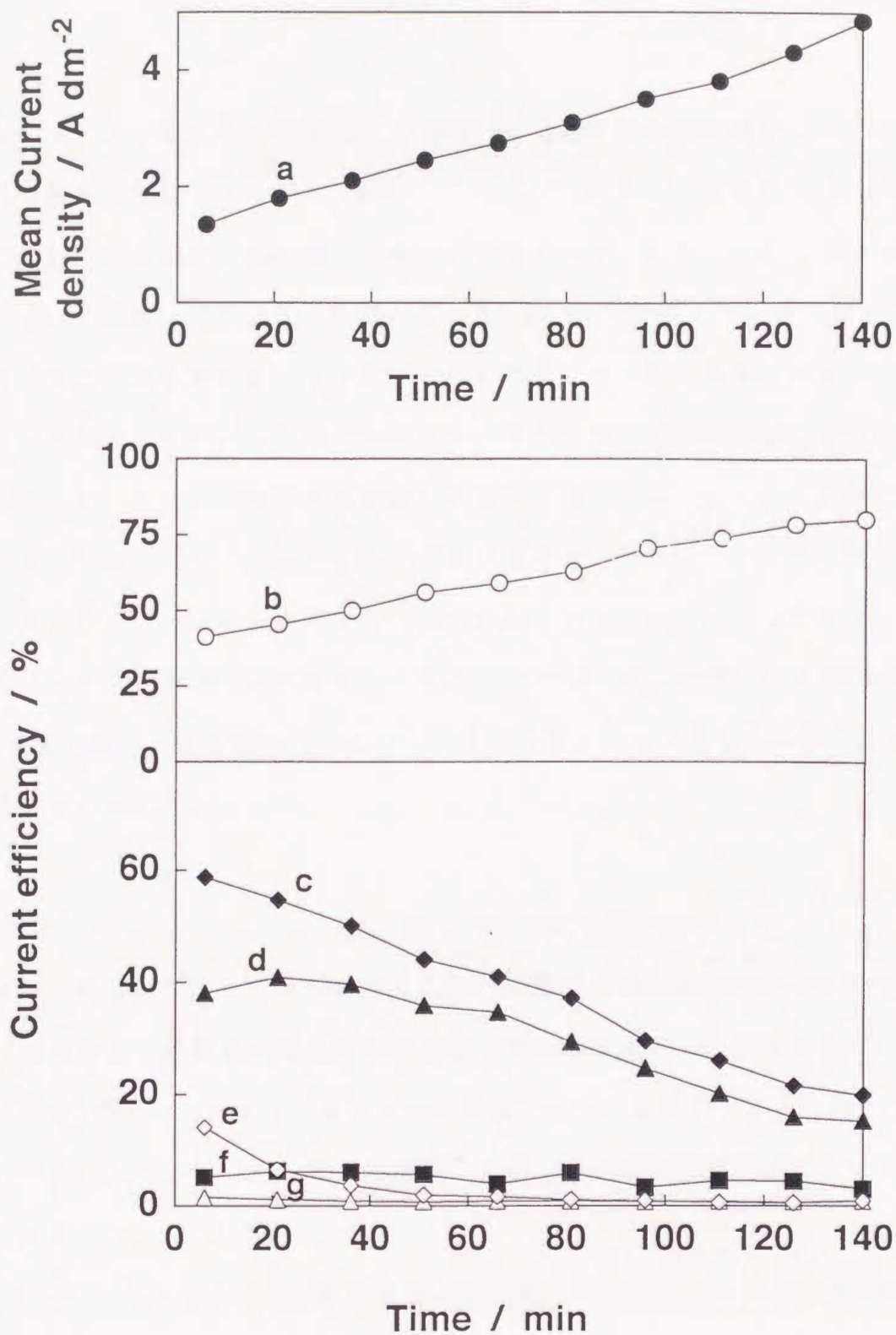


Fig. 2.8 Time dependence of mean current density and current efficiency at in-situ copper electrodeposited Cu electrode at  $-1.65$  V vs SCE in  $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4$  solution: (a) current density; (b) current efficiency for  $\text{H}_2$  evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from  $\text{CO}_2$ ; (d), (e), (f) and (g); current efficiencies for  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCOOH}$  and  $\text{CO}$  respectively.

同様な *in-situ* メッキ法を Cu-Nafion 電極の場合にも適用し、二酸化炭素の気相電解還元を試みた。その結果、Cu-Nafion 電極の陽極側(中間室側)において新たに金属光沢のある銅メッキ面が観察された。しかし、Cu-Nafion 電極は Nafion 膜面から部分的に銅が剥離した。表 2.5 には  $5 \times 10^{-4}$  および  $5 \times 10^{-3}$  M 硫酸銅を添加後、100 クーロン通電したときの電流効率および平均電流密度を示す。その結果、硫酸銅無添加の場合に比べて電流効率および電流密度は低下した。とくに高濃度の硫酸銅を添加した場合には、エチレンの生成電流効率が著しく低下した。このことは、Cook らがグラッシーカーボン電極を用いて *in-situ* な銅メッキを行いつつ二酸化炭素の還元を行った場合と逆の結果となった。その理由は現在のところ説明できないが、いずれにせよ Cu-Nafion 電極を用いて気相電解還元を行った場合には、*in-situ* な銅メッキの効果がなかった。

#### 2.3.2.4 Cu-Selemion 電極による気相電解還元

これまで、銅電極を用いて水溶液中で二酸化炭素等の電解還元を行った場合、電解液の pH や支持電解質が電解還元生成物の種類や電解効率に影響することが知られている<sup>9,34)</sup>。したがってカチオン交換膜(Nafion)の代わりにアニオン交換膜(Selemion)を用いた Cu-SPE 電極による二酸化炭素の気相電解還元を検討することはきわめて興味深い。

図 2.9 には、Cu-Selemion 電極を用いた場合の電流効率および部分電流密度を示す。その結果、Cu-Selemion 電極と Cu-Nafion 電極には著しい差が認められた。すなわち、Cu-Selemion 電極の場合には、ギ酸および一酸化炭素が  $-1.5$  V vs SCE において、それぞれ 15 および 10 % の電流効率で得られ、エチレンやエタンの生成電流効率は 2 % 以下であった。つまり Nafion 膜の代わりに Selemion 膜を用いると、電解還元主生成物はエチレンからギ酸へ変化した。

Table 2.5 Gas-phase electroreduction of CO<sub>2</sub> at in situ electrodeposited copper  
Cu-Nafion electrode I at -1.7 V vs SCE<sup>a)</sup>

CuSO <sub>4</sub> added	Current efficiencies / %					Mean current density / A dm <sup>-2</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	HCOOH Total <sup>b)</sup>	H <sub>2</sub> Sum total	
non	11.8	0.2	1.2	1.5	14.7 89.0	103.7 2.6
5 × 10 <sup>-4</sup> M	9.0	0.1	0.5	0.9	10.5 93.9	104.4 2.5
5 × 10 <sup>-3</sup> M	5.9	-	0.4	0.7	7.0 96.6	103.6 2.2

a) Counter solution = 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: quantity of electricity passed = 100C; T = room temp.

b) Total current efficiency for reduction products from CO<sub>2</sub>



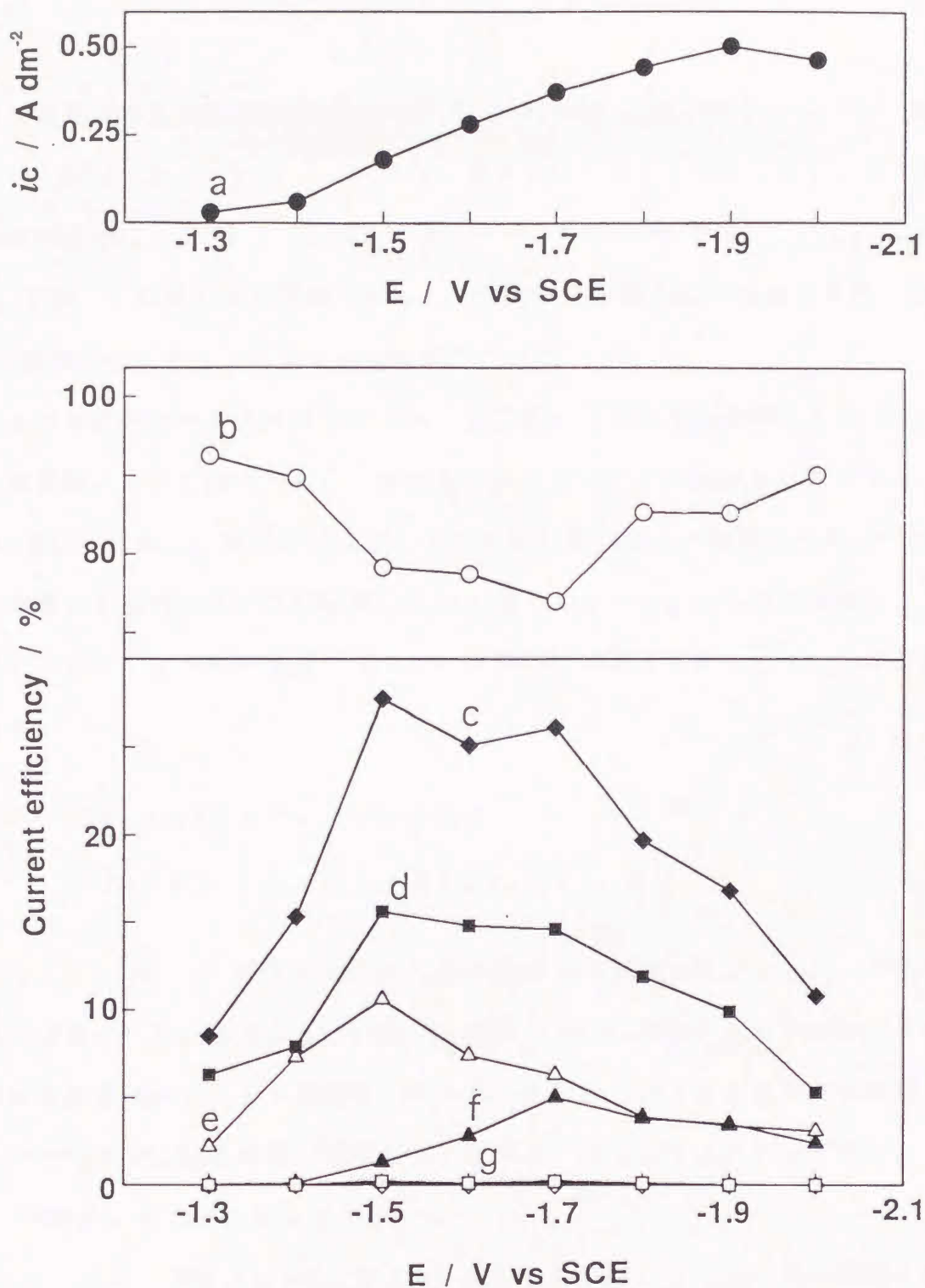
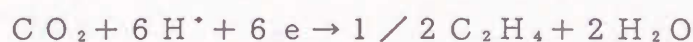
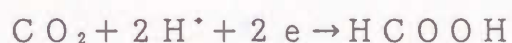


Fig. 2.9 Potential dependence of current efficiency and partial current density ( $i_c$ ) for the reduction of  $\text{CO}_2$  at Cu/Selemion electrode: (a) partial current density for the reduction of  $\text{CO}_2$ ; (b) current efficiency for  $\text{H}_2$  evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from  $\text{CO}_2$ ; (d), (e), (f) and (g); current efficiencies for  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  respectively.

さらに二酸化炭素還元電流効率は、 $-1.5\text{ V vs SCE}$  において Cu-Nafion 電極-I の 19% に対して、Cu-Selemion 電極の場合は 27% に上昇し、また最大部分電流密度は  $-1.9\text{ V vs SCE}$  において  $0.5\text{ A dm}^{-2}$  で、この値は Cu-Nafion 電極-I の値とほぼ同等であった。ちなみに水素発生の電流効率は、図 2.9 の曲線 b に示すように 75~90% であった。

このような電解還元主生成物の違いは、多孔質のイオン交換膜内におけるプロトンの移動度によって説明できる。すなわち両方のイオン交換膜を比較すると、Nafion 膜は Selemion 膜に比べてプロトン供給の面で著しく有利である。一方、二酸化炭素の電解還元生成物の種類はこれに関与するプロトンの数に依存し、以下に示すように、エチレン生成のためにはギ酸に比べてより多くのプロトンが必要となる。



したがって Cu-Nafion 電極における二酸化炭素の電解還元は、エチレンが電解還元主生成物となり、他方 Cu-Selemion 電極の場合はギ酸となったと考えられる。同様な結果は Hori も観察している。すなわち銅電極を用いて重炭酸カリウム水溶液中で二酸化炭素を電解還元した場合、低 pH でエチレンが得られ、高 pH でギ酸やメタンが得られている<sup>35)</sup>。

図 2.10 には、常温下、 $-1.7\text{ V vs SCE}$  において Cu-Selemion 電極を用いて二酸化炭素の電解還元を行った場合の平均電流密度と電流効率の時間変化を示す。図 2.10 の曲線 a に示すように、電流は時間とともに漸減した。また電流効率は曲線 c、d、e、f、g に示すようにほとんど一定であった。このことから Cu-Selemion 電極も Cu-Nafion 電極-I と同様、二酸化炭素気相電解還元を用いることができる安定な電極であることがわかった。

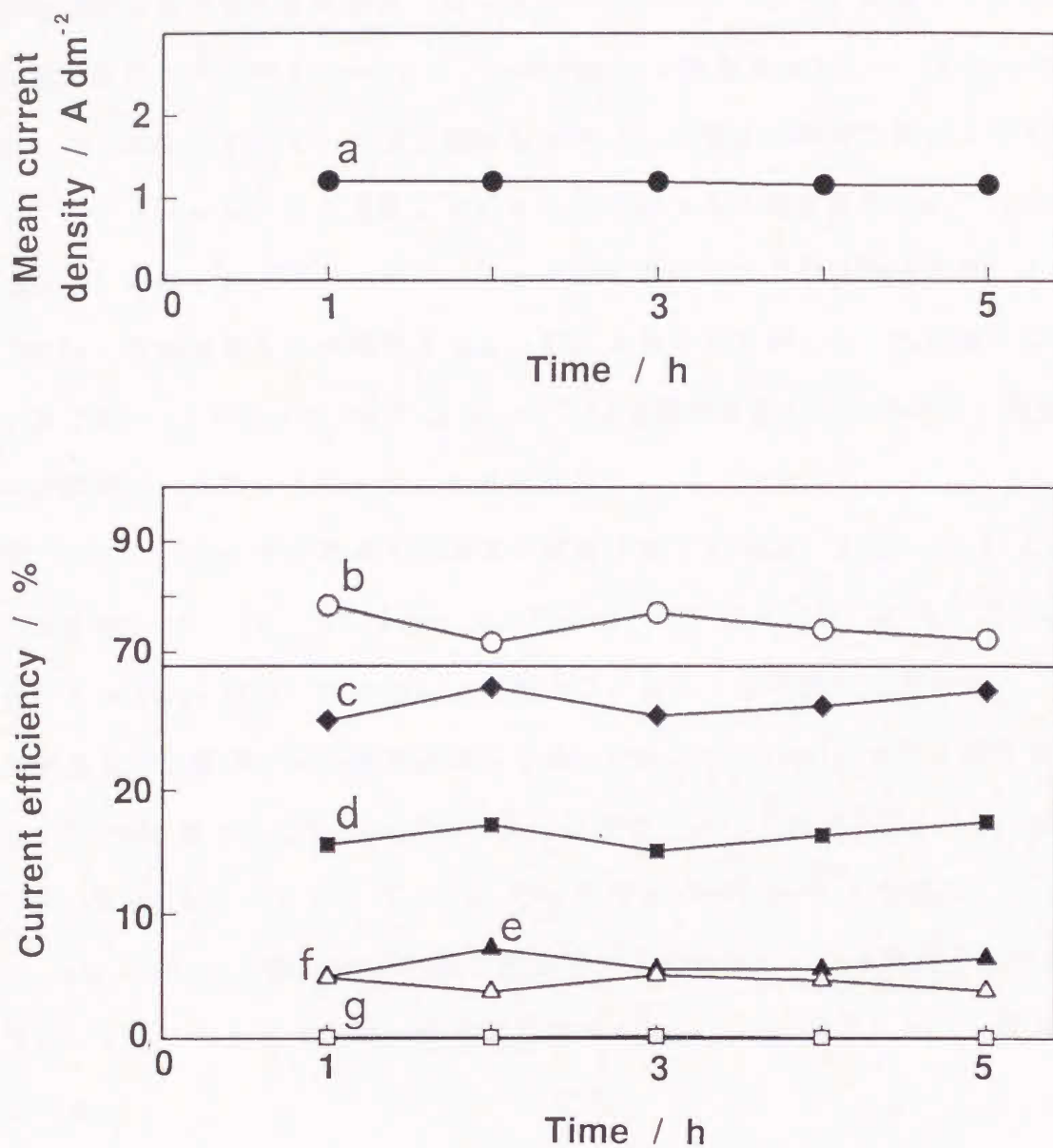


Fig. 2.10 Time dependence of mean current density and current efficiency at Cu/Selemion electrode at  $-1.7 \text{ V vs SCE}$ : (a) current density; (b) current efficiency for  $\text{H}_2$  evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from  $\text{CO}_2$ ; (d), (e), (f) and (g); current efficiencies for  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  respectively.



#### 2.3.2.5 Cu-Nafion-Pt 電極による気相電解還元

二酸化炭素の電解還元を効率良く行うため、Cu-Nafion-Pt 電極を用いて気相電解還元を行った。表 2.6 には Cu-Nafion-Pt 電極および Cu-Nafion 電極を用いて、浴電圧 3.2 V 一定で気相電解還元した場合の電流効率および電流値を示す。Cu-Nafion-Pt 電極における二酸化炭素還元電流効率は約 9 % で、Cu-Nafion 電極の約 15 % に比べて低かった。電解還元主生成物はエチレンで Cu-Nafion 電極の場合と同様であった。電流効率の合計が 100 % に満たないのは、厚さ約 0.18 mm の Nafion を介して両電極が接近しているため、還元生成物が陽極で一部酸化されたためと考えられる。

一方、Cu-Nafion-Pt 電極の平均電流密度は約  $7 \text{ A dm}^{-2}$  で、Cu-Nafion 電極の場合(約  $3 \text{ A dm}^{-2}$ )の 2 倍以上の値を示した。これは同一の浴電圧で電解還元していることから、陽極側の液抵抗の差に起因するものと考えられる。二酸化炭素還元電流効率と平均電流密度より算出される Cu-Nafion-Pt 電極および Cu-Nafion 電極の二酸化炭素還元部分電流密度は、それぞれ  $0.7 \text{ A dm}^{-2}$  および  $0.5 \text{ A dm}^{-2}$  となった。したがって Cu-Nafion-Pt 電極は、Cu-Nafion 電極に比べて二酸化炭素の還元電流効率は低いものの、液抵抗が低いため、これによって二酸化炭素還元部分電流密度すなわち還元速度が若干上回る結果となった。

#### 2.3.2.6 二酸化炭素の気相電解還元に及ぼす二酸化炭素濃度および一酸化窒素、二酸化いおうの影響

火力発電所(出力: 250 MW、燃料: 石炭)における脱硝・脱硫装置出口の排ガス中に含まれる二酸化炭素、窒素酸化物およびいおう酸化物濃度は、それぞれ 15 %、90 ppm(一酸化窒素/二酸化窒素: 9/1)及び 30 ppm(約 100 % が二酸化いおう)である。排ガスを直接気相電解還元することは、二酸化炭素回収

Table 2.6 Current efficiencies and current densities of products in gas-phase CO<sub>2</sub> electroreduction at constant bath voltage of 3.2 V

Electrode	Current efficiency / %					Current density / A dm <sup>-2</sup>	
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HCOOH	Total <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> Sum total
Cu-Nafion-Pt electrode	8.3	<0.1	0.7	0.1	<0.1	9.1	79.3 88.4
							7.2 0.7
Cu-Nafion electrode <sup>c)</sup>	15.7	0.3	0.6	<0.1	0.9	15.5	86.0 101.4
							3.1 0.5

a) Total current efficiency for reduction products from CO<sub>2</sub>

b) Partial current density for reduction products from CO<sub>2</sub>

c) Counter electrode: Pt mesh, Counter solution: 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



装置が不要になるなど設備面で効率的であり、極めて興味深い。

図 2.11 には、Cu-Nafion 電極を用いて  $-1.7\text{ V vs SCE}$  において気相電解還元した場合の電流効率に及ぼす二酸化炭素濃度の影響を示す。平均電流密度は、曲線 a に示すように二酸化炭素濃度が高くなるにつれて増加した。一方、二酸化炭素還元効率は、曲線 c に示すように二酸化炭素濃度が 14% ~ 30% の間で急激に増加し、それ以上濃度が高くなると漸増傾向となり、17% でほぼ飽和した。また水素発生の電流効率は二酸化炭素濃度上昇とともに 100% から 85% まで減少した。曲線 d に示すように、エチレンの電流効率は二酸化炭素濃度約 5% から生成を開始し、二酸化炭素濃度が 50% になるまで増加する傾向となった。他の電解還元生成物の電流効率も二酸化炭素濃度の上昇とともに増加したが、その値は小さかった。同様な二酸化炭素濃度依存性については、Ito らにより、インジウム電極を用いた 0.05 M 炭酸リチウム水溶液中における結果が報告されており、その場合にも二酸化炭素の還元電流効率は、二酸化炭素分圧が低い領域では分圧の増加と共に急激に増加し、さらに分圧が高くなるにつれて漸増する傾向であった<sup>36)</sup>。

次に、Cu-Nafion 電極-I を用いて  $-1.7\text{ V vs SCE}$  における二酸化炭素の気相電解に及ぼす排ガス中に含まれる不純物、すなわち一酸化窒素および二酸化いおうの影響を調べた。混合ガスは、窒素バランスの 60% 二酸化炭素ガスに一酸化窒素および二酸化いおうをそれぞれ 200 ppm および 170 ppm 添加した。この濃度は実際の排ガス中に含まれる濃度の 2 ~ 6 倍に相当した。試験結果を表 2.7 に示す。一酸化窒素は、電解還元生成物の電流効率には殆ど影響を及ぼさなかった。しかし、二酸化いおうを添加するとエチレンの電流効率が低下し、逆にギ酸が増加した。その理由は現在のところ十分説明できないが、電解後、Cu-Nafion 電極の一部が腐食しているのが観察されたことから、これによって電極の触媒活性が変化したものと考えられる。



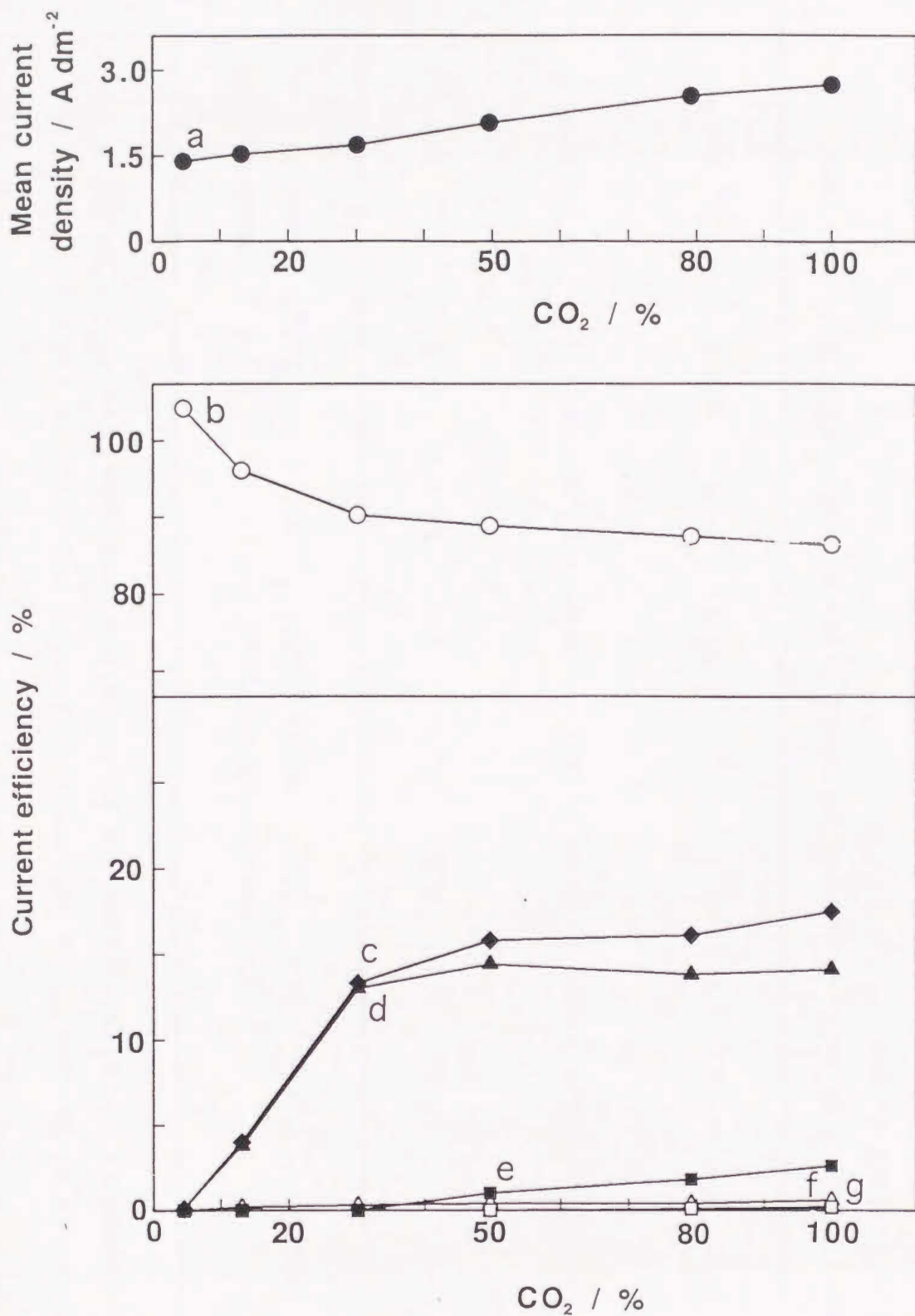


Fig. 2.11 CO<sub>2</sub> concentration dependence of mean current density and current efficiency at Cu/Nafion electrode-1 at -1.7 V vs SCE: (a) current density; (b) current efficiency for H<sub>2</sub> evolution; (c) total current efficiency for the reduction products from CO<sub>2</sub>; (d), (e), (f) and (g); current efficiencies for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCOOH, CO and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> respectively.

Table 2.7 Influence of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  on current efficiencies for products and current density in gas-phase  $\text{CO}_2$  electroreduction at Cu-Nafion electrode I at  $-1.7 \text{ V}$  vs SCE a)

Mixed gas <sup>b)</sup>		Current efficiencies / %					Mean current density / $\text{A dm}^{-2}$	
$\text{CO}_2$ %	$\text{NO}$ ppm	$\text{SO}_2$ ppm	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{HCOOH}$ Total <sup>c)</sup>	$\text{H}_2$	Sum Total
60%	-	-	14.9	0.1	0.5	1.2	16.7	85.9
								102.6
								2.2
60%	200	-	15.0	0.1	0.4	1.1	16.6	87.8
								104.4
								2.2
60%	-	170	9.3	-	1.2	6.1	16.6	86.5
								103.1
								1.9

a) Counter solution =  $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ; quantity of electricity passed = 100C;  $T = \text{room temp.}$

b) Balanced by 99.999%  $\text{N}_2$  gas

c) Total current efficiency for reduction products from  $\text{CO}_2$

以上の結果から排ガスを Cu-Nafion 電極を用いて気相電解還元し、高効率かつ安定的にエチレンを得るためには、2 倍以上の二酸化炭素の濃縮と二酸化いおうの除去が必要であることが明らかとなった。



## 2.4 まとめ

二酸化炭素を気相電解還元するため、種々のメッキ液と還元液を組み合わせ、化学メッキ法によるCu-SPE電極の作製を試みた。その結果、銅ロッシェル塩/10%水素化硼素ナトリウムの組み合わせにより、メッキ約1時間でカチオン膜およびアニオン膜に適用できる密着性に優れた直径約30cm以上のSPE電極を作製することができた。また本法と0.3%塩化白金酸/10%水素化硼素ナトリウムを組み合わせた化学メッキ法により、Nafion膜の両面に金属を接合させたCu-Nafion-Pt電極を再現性良く作製することも出来た。

Cu-Nafion およびCu-Selemion 電極を用いて二酸化炭素の気相電解還元を行った結果、二酸化炭素の還元電流効率はそれぞれ19および27%となった。電解還元主生成物は前者の場合エチレンで、後者の場合はギ酸と一酸化炭素であった。その要因はイオン交換膜を通過するプロトン量の差によると考えた。これらの電極を用いて長時間の気相電解還元を行った結果、二酸化炭素の水溶液電解還元に使われている銅電極よりも安定性に優れていることがわかった。

Cu-Nafion-Pt電極を用いて二酸化炭素の気相電解還元を行った結果、同一の浴電圧において二酸化炭素の還元効率は、Cu-Nafion電極よりも低いものの平均電流密度が高く、これによって二酸化炭素の還元速度が若干上回った。

火力発電所模擬排ガスを用いて気相電解還元した場合、一酸化窒素は殆ど二酸化炭素の電解還元に影響を及ぼさなかったが、エチレンをより効率的に得るためには、二酸化炭素の除去が必要であった。さらに、排ガス中の二酸化炭素を効率的に電解するためには、二酸化炭素濃度を30%以上に濃縮する必要のあることもわかった。

### 第3章 電解還元カルボキシル化による二酸化炭素の資源化

#### 3.1 緒言

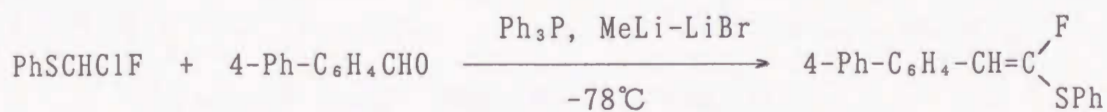
電気化学的に有機化合物を活性化させて二酸化炭素を固定利用する反応はC<sub>1</sub>化学の一環として注目されている。例えば、二酸化炭素の存在下で有機ハロゲン化合物を電解還元すると、ハロゲンと二酸化炭素の置換が起こり、相当する飽和脂肪酸が得られる。同様に二酸化炭素存在下でオレフィン類を電解還元すると、二重結合への二酸化炭素の付加とプロトンの付加が競争的に生じ、飽和脂肪酸が得られる。それに対して以下に示すようなビニルスルフォキシド類の電解カルボキシル化においては、二酸化炭素とメチルスルフェニル基の置換が起こり、相当するアクリル酸が得られる。すなわちこのような置換型カルボキシル化の例として、1,1-bis(methylsulphenyl)-2-acyl-ethene からの 2-2-methylsulphenyl-3-acylpropenoic acid があり、これは二酸化炭素と一つのメチルスルフェニル基の置換が行われている<sup>37)</sup>。一方、1-methylsulphenyl-1-p-tolylsulphonyl-2-arylethene の場合は、メチルスルフェニルと p-トリルスルフォニル基の両者が脱離し、3-aryl-propenoic acidが得られている<sup>38)</sup>。このような置換型カルボキシル化は機構面および合成面から興味深い。

本章では、 $\alpha$ 位にフッ素を有する  $\alpha$ -フルオロビニルスルフォキシドである 1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphoxide(1)の電解還元反応と二酸化炭素存在下での 1 の電解還元カルボキシル化についてポラログラフィーやマクロ電解等を行い、生成物の種類、収率および電気化学的反応機構について検討した。

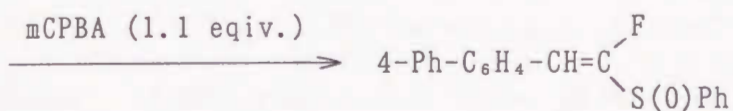
## 3.2 実験

### 3.2.1 化合物の合成

化合物 1 は文献<sup>39)</sup> を参考にして次式に示す方法により合成した。



A



1

化合物 1 の前駆体である 1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide (A) は、chlorofluoromethyl phenyl sulphide と 4-biphenylcarbaldehyde より文献<sup>39)</sup> に示す方法で合成した。得られた化合物(A) 2.456 g (8.0 mmol) は、塩化メチレン 100 ml 中で攪拌しつつ、純度 70%, 30.0 mmol の m-chloroperbenzoic acid (mCPBA) を 0℃ で 7.45 g 添加した。約 1 時間攪拌後、混合物は常温に戻して一夜攪拌した。混合物に 1 mol の亜硫酸ナトリウムを添加した。溶媒を蒸発させた後、黄白色の残渣にベンゼンを 100 ml 添加した。懸濁物質は濾過し、白色沈殿はベンゼンで 2 回洗浄した。反応したベンゼ



ン溶液は、0.5 規定の水酸化ナトリウム溶液で洗浄した。このブラインは硫酸ナトリウムで脱水後蒸発させた。残渣はシリカゲル(ヘキサン-塩化メチレン)でクロマト抽出し、白色固体として1.934 g (6.0 mmol, 75%)が得られた。ヘキサン-塩化メチレンを用いて再結晶させると、化合物 1 (殆どE-isomer) は融点が143-146℃の透明な結晶として0.851 g (33%)が得られた。この化合物のNMR、IR、およびMSスペクトルは以下の通り。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 6.69(1H of (E)-isomer, d,  $J$  = 37.2 Hz), 6.86(1H of (Z)-isomer:d,  $J$  = 17.4Hz), 7.3-8.0(14H, m)

$^{13}\text{C}$  NMR (E)-isomer:  $\delta$  111.66, 125.36, 127.02, 127.46, 127.80, 128.88, 129.51, 129.90, 130.00, 132.08, 140.10, 140.36(d,  $J$  = 35Hz), 142.06(d,  $J$  = 3Hz), 158.64(d,  $J$  = 319Hz)

$^{19}\text{F}$  NMR  $\Phi$  = 122.77((E)-isomer, d,  $J$  = 38Hz)

IR(KBr) : 1490, 1446, 1410, 1312, 1102, 1088, 1042, 1008  $\text{cm}^{-1}$

MS(EI)  $m/z$  : 323( $M^+$ +1, 90), 322( $M^+$ , 2), 275(10), 229(16), 199(17), 179(20), 153(7), 111(100)

化合物 1 との関連化合物、1-fluoro-2-(4-bi-phenyl)ethylene(2)、2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide(3)、1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide(4)、2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulfoxide(5)、2-fluoro-3-(4-biphenyl)propenoic acid(6)および非水溶液の調製は文献<sup>39, 40, 41)</sup>に準拠した。アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、過塩素酸テトラN-ブチルアンモニウム(TBAP)、四フッ化硼酸テトラブチルアンモニウム(TBAB)の精製は、文献<sup>39, 41)</sup>に従って行った。

### 3.2.2 電解還元

滴下水銀電極を用いたポーラログラフイーの測定は、文献<sup>40)</sup>に従って行った。二酸化炭素を供給しない1のマクロ定電位電解においては、水銀電極(約7 cm<sup>3</sup>)、白金板(2×2 cm)およびグッラシーカーボンロッド(5 mm φ×4 cm)を作用電極、Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> (アセトニトリル中)を参照電極とし、TBABを支持電解質、フェノール、酢酸および安息香酸をプロトン供与体として使用した。マクロ電解方法および電解後の操作は文献<sup>42)</sup>に準じた。電解終了後の生成物は、TLCで分離後、NMR、GC-MSに供して分析した。

二酸化炭素存在下の1の電解還元カルボキシ化は、文献<sup>43)</sup>に準じ、陰極に水銀電極、陽極に白金電極、参照電極にAg/AgIを用いて行った。つまり予め所定の電位で前電解した0.1 M TBABを含む脱気した作用極室のDMF溶液25 mlに1 mmolの1を添加後、電解前および電解中を通じて二酸化炭素を供給した。電解は電流値が95%以上減衰するまで継続し、電解終了後の溶液にヨウ化メチルを添加してメチルエステル化した。全ての操作を終了後、生成物は上記と同様な方法で分析した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 $\alpha$ -フルオロビニルスルホキシドの電解還元

##### 3.3.1.1 ポーラログラフィー

プロトン供与体を含まない0.1 M TBAPを添加したアセトニトリル中で、滴下水銀電極を用いて化合物1の直流ポーラログラムを測定した結果、三波形が観察された。3番目の波形ははっきりしない溶媒のカソード還元に起因するものであった。電解液にプロトン供与体として4当量のフェノールを添加すると、第1還元波の半波電位は $-2.23$ から $-2.08$  Vに移行した。このことは、電位決定にはフェノールからもたらされるプロトンが関与していることを示している。またフェノール添加時における化合物1の第2波は化合物2および3の還元によるものである。これはそれらのフェノールの添加時における第1波の半波電位が $-2.62$ および $-2.53$  Vであり、化合物1の第2波の半波電位 $-2.61$  Vによく一致しているためである。また化合物1における第1波の電位でフェノールを過剰に添加して定電位マクロ電解した場合、表3.1に示すように化合物2および3が得られたことから裏付けられる。

##### 3.3.1.2 マクロ電解還元

化合物1を常温下、アセトニトリル/TBAB中において、第1波の電位でマクロ電解した。陰極として水銀、白金およびグラッシーカーボン電極を、プロトン供与体としてフェノール、酢酸、安息香酸を用いた。その結果をクーロメトリーにより得られた $n$ 値(1分子当たりの電子数)を含め表3.1に示す。 $n$ 値は化合物1の添加量と通電量から算出した。

プロトン供与体を添加せずに水銀電極を用いて化合物1を定電位電解した場合、脱スルフィニル生成物である生成物2および脱フッ素およびスルフィニル基から



Table 3.1 Controlled potential macroelectrolyses of 1 at the first reduction potential in acetonitrile containing 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>

Cathode	Proton donor (equiv.)	n-Value	Yield (%)		
			<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Hg	None	1.6	9	12	trace
	PhOH(4)	3.0	28	21	trace
	PhOH(4)*	2.2	23	12	trace
	AcOH(4)	2.5	23	trace	50
	PhCOOH(4)	2.9	27	trace	28
Pt	PhOH(4)	2.7	25	21	trace
GC	PhOH(4)	2.8	27	trace	trace

\*In N,N-dimethylformamide

スルフェニル基への還元によって得られる化合物3が低収率で得られた。そのほかに微量のスルフィド化合物4が得られた。

過剰のフェノールの添加により、生成物2および3の収率はそれぞれ28および12%に増大した。また酢酸および安息香酸の添加により、生成物3および4の収率が著しく向上した。とくに生成物4の収率は酢酸の添加により50%まで増大したが、3の収率は大幅に低下した。一方、白金陰極を用いた場合には生成物の収率は殆ど変化しなかった。またグラッシーカーボン電極の場合には生成物2の収率は変化しなかったが、3の収率は大幅に低下した。同様な電解還元をDMF溶液中で実施した結果、2および3の収率は約10%低下した。このような結果は2の収率がプロトン供与体の種類、陰極材料および溶媒の種類に影響されないことを示している。しかし3および4の収率はプロトン供与体の種類に大きく左右された。

1のマクロ電解還元におけるフェノールと酢酸の添加の相違は、ポーラログラフにおいても観察された。すなわち酢酸を添加した場合には、フェノール添加時には見られない波が、新たに-2.3~-2.5Vの間で観察された。この波は、安息香酸添加時にも観察された。表3.1および3.2の結果から、この波は生成物4の還元によることがわかる。

表3.2には、滴下水銀電極を用いて0.1M TBAPを含むアセトニトリル中でフェノールおよび酢酸を添加して測定した化合物1~4のポーラログラム波の各ピーク電位( $E_p$ )の値を示す。フェノール添加時における1のポーラログラムの各ピーク波は、電解還元生成物である2および3による還元波と推定される。ただし、-2.7Vの $E_p$ については今後の検討を必要とする。一方、酢酸を添加した場合には2および4の還元波によく一致した。当然のことながら、これらのポーラログラムはマクロ電解の結果と一致した。しかし、このようにプロトン供与体の種類により生成物の分布が何故異なるのか現在のところ説明できない。

Table 3.2 Peak potential(Ep) for the first reduction wave of differential pulse polarograms of 1 and its related compounds in acetonitrile containing 0.1 M Bu<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub> in the presence of proton donors

Substrate	Proton donor (4 equiv.)	Ep(V vs Ag/0.1 M Ag <sup>+</sup> )		
<u>1</u>	Phenol	-2.13	-2.63	-2.70 -3.14
<u>2</u>	Phenol		-2.63	-3.14
<u>3</u>	Phenol		-2.57	-3.14
<u>1</u>	Acetic acid	-2.08	-2.38	-2.65 -3.14
<u>2</u>	Acetic acid		-2.63	-3.14
<u>4</u>	Acetic acid		-2.38	-2.65 -3.14

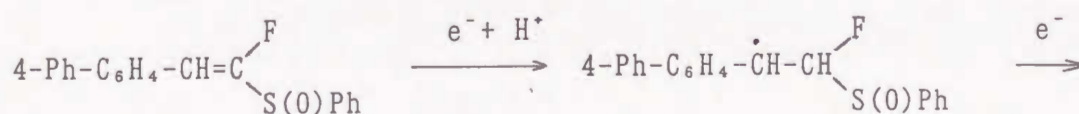
Concentration of substrates was 1.0 mM

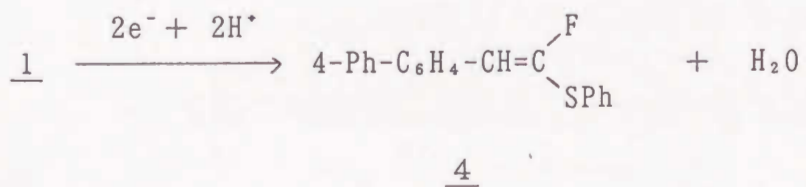
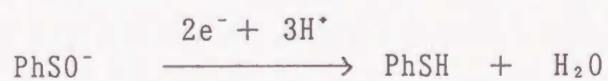
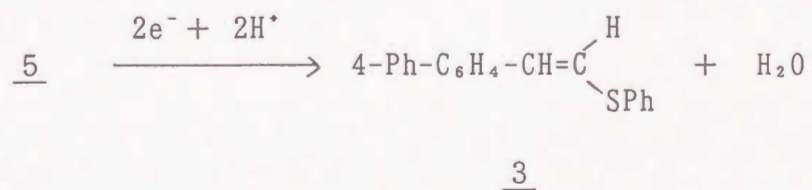
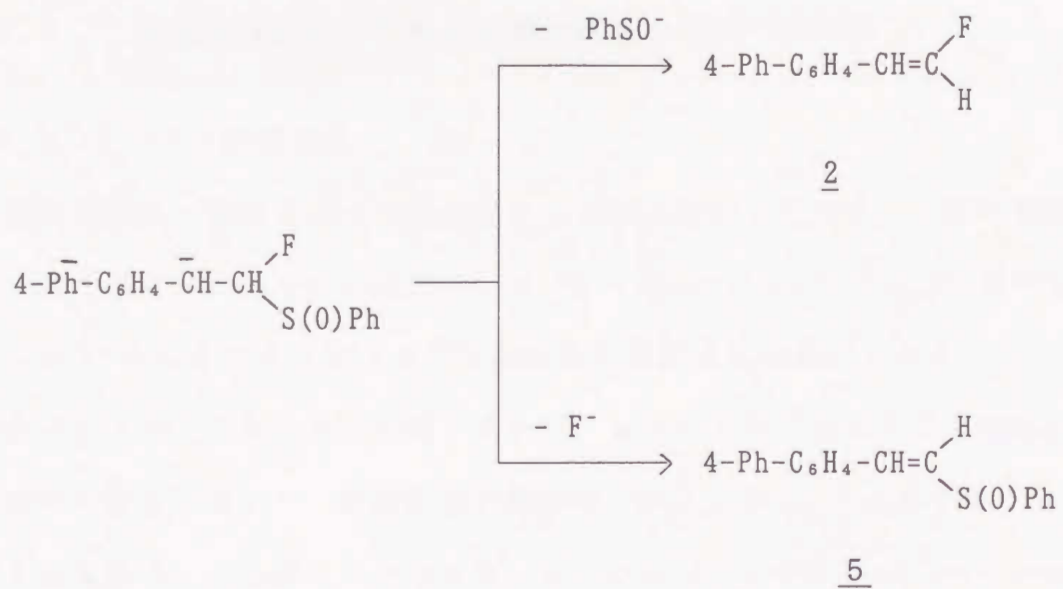


一方、1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphone<sup>42)</sup>と 1-methylthio-2-phenylvinyl methyl sulfoxide<sup>40)</sup>の電解還元時におけるn値は過剰のプロトン供与体が存在する場合に、それぞれ3.3~3.6、3.6~3.8である。従って化合物1の電解還元時におけるn値は約4と予想された。実際にアセトニトリル中で電解還元したところ、表3.1に示すように過剰のプロトン供与体の存在下で2.5~3.0が得られた。これは恐らく収率や生成物の種類に違いによると考えられる。すなわち2および3の生成は、1分子当たり4電子、4の生成には2電子が必要である。なお、2の生成に対するn=4は、電解還元中に生成する benzenesulphinyl anion(PhSO<sup>-</sup>)が更に2電子還元されてこれに対応するチオールを与えると考えて得られたものである。同様な sulphinyl anion の還元は、(E)-1-methyl-sulphinyl-1-methylthio-2-phenyletheneの電解還元において詳述されている<sup>40)</sup>。

### 3.3.1.3 反応機構

これまでに得られた結果から、二酸化炭素を添加しない場合の化合物1から2, 3, 4へのカソード還元反応は以下に示すスキームに従って進行するであろう。





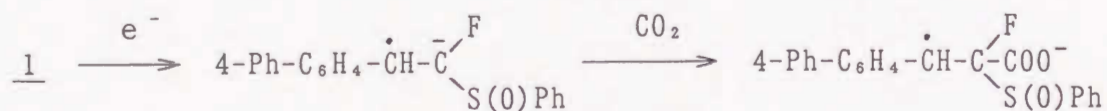
### 3.3.2 二酸化炭素存在下における電解還元カルボキシル化

#### 3.3.2.1 マクロ電解還元

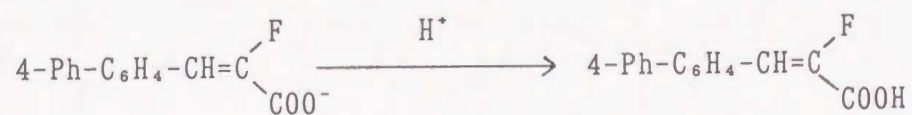
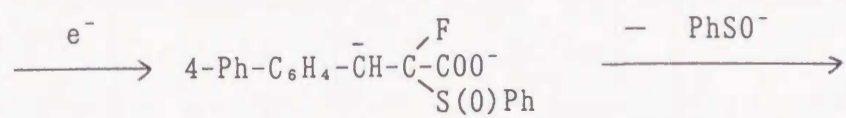
二酸化炭素は一般にアニオンを捕獲できる能力を有しており、二酸化炭素存在下で、例えば  $\beta$ -methylsulphenyl- $\beta$ -methylsulphonylstyrene (1') を電解還元すると、表 3.3 に示すようにカルボキシル化合物が得られる。したがって、二酸化炭素存在下で化合物 1 を電解還元すれば、 $\alpha$  位に F 原子を有する不飽和カルボン酸が得られるであろう。実際に電解還元を行うと、表 3.3 に示すように低収率であるものの、カルボキシル化合物、2-fluoro-3-(4-biphenyl)propenoic acid (6) が得られた。(表 3.3 にはヨウ化メチルによりメチルエステル化したものの (7) の収率を示す) この置換型カルボキシル反応は、 $\alpha$ -フルオロ不飽和カルボン酸の合成方法として注目される。

#### 3.3.2.2 反応機構

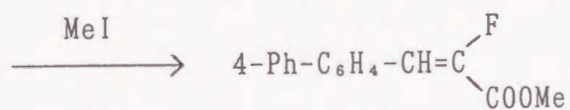
化合物 1 の電解還元カルボキシル化の機構は、1 が二酸化炭素よりも還元されやすいことから、以下のようなスキームが考えられる。







6



7

Table 3.3 Controlled potential electrolyses of 1 and 1' at the first reduction potential in DMF containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$  at Hg cathode

Substrate	CO <sub>2</sub>	n-value	Yield of product (%)						
			7	2	3	4	5'	2'	6'
1	saturated	3.3	26	17	17	trace			
1'	saturated	3.2					27	13	8

1')  $\beta$ -methylsulphenyl- $\beta$ -methylsulphenylstyrene

2') (E)- $\beta$ -(methyl-sulphenyl)styrene

5')  $\alpha$ -(methylsulphenyl)cinnamate

6')  $\beta$ ,  $\beta$ -bis-(methylsulphenyl)styrene

### 3.4 まとめ

二酸化炭素を含まない非水溶液中における 1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphoxide(1)の電解還元は、C-S および C-F 結合の開裂のみならず、スルホキシドからスルフィドへの還元が生じ、1-fluoro-2-(4-biphenyl)ethylene(2)、2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide(3)、1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide(4)が得られた。これらの生成物の分布はフェノール、酢酸、安息香酸等のプロトン供与体に大きく依存した。

二酸化炭素を含む非水溶液中において1を電解還元すると、二酸化炭素とフェニルスルフィニル基の置換によりカルボキシル化が行われ、含フッ素不飽和脂肪酸、2-fluoro-3-(4-biphenyl)propenoic acid(6)が得られた。



## 第4章 光合成を利用した生物学的な二酸化炭素の資源化

### 4.1 緒言

二酸化炭素を有用な物質に変換するための研究が進められているなかで、光合成を利用した生物学的な資源化技術は、太陽エネルギーを利用した地球に優しい方法として注目される。すなわち植物や藻類等は光合成によって二酸化炭素を固定し、次式にしたがって二酸化炭素から炭水化物を合成することができる。



生物への固定はサンゴなどの特殊な場合を除くと永久的な処理方法とはいえないものの、火力発電所などからの大気中への二酸化炭素の放出を一時的に遅らせたり、場合によってはバイオマスエネルギーとしての利用や有用物質の回収、利用等による資源化が考えられる。

海藻、微細藻類、サンゴおよび陸上植物の4種類の生物の二酸化炭素固定に関する特徴を以下に示す。

サンゴは、二酸化炭素固定への有効性が議論されている段階であり、また人工増殖技術も難しい。

陸上植物は、収穫の容易さ、栄養塩類(肥料など)の低要求性、有効利用の容易さなど優れた特徴を持っており、現在、植物工場的な施設において高二酸化炭素濃度雰囲気下の固定実験が行われている。しかし、大規模化に当たっては、莫大な設備投資が必要となる。したがって陸上植物を用いた二酸化炭素固定は、全地球的な環境対策を図るために植林などに活用する場合は優れた手法であるが、火

力発電所など局所的な排出源からの二酸化炭素の削減を目的とする際には適當ではない。

微細藻類は、二酸化炭素固定能力の高さなどの点で注目され、これまで二酸化炭素の生物学的資源化技術の研究は、人工光を用いたクロレラなどの微細藻類の培養研究が多く行われている<sup>44-46)</sup>。しかし実用化に当たっては、収穫の容易性および有効利用面および大量増殖技術に関して問題点が多い。

一方、海藻については、二酸化炭素の固定能力、大量増殖のしやすさ、収穫の容易さ、有効利用などの面で優れているにも関わらず、これまで二酸化炭素の固定を目的とした研究は殆ど行われていない。そこで本章では、四国周辺に広く分布し、食用や飼料および将来的には紙への利用も考えられる大型緑藻のスジアオノリを対象として、屋外培養実験による最適な二酸化炭素固定条件を検討した。これをもとに季節的な日射量などを考慮しつつ、四国で培養した場合の年間に固定される二酸化炭素の固定量を評価した。また培養によって得られるスジアオノリの有効利用方法についても触れた。



## 4.2 実 験

### 4.2.1 室内培養実験

高知県四万十川河口付近から採取した大型藻類のスジアオノリ、*Enteromorpha prolifera*(MÜLLER) J. AGARDH を P E S (Provasoli's Erd - Schreiber) 培地<sup>47)</sup> 中で、培養温度 8℃、培養照度 3,000 lx (1日10時間照明、白色蛍光灯使用：以下同様) で保存培養した藻体を実験材料として用いた。屋外実験に先立ち、スジアオノリの生長に及ぼす培養液の pH、塩分、培養温度および培養照度などの影響を検討するため、培養庫内での培養実験を行った。培養液には A S P (Artificial Seawater Provasoli)<sub>1,2</sub> 培地<sup>47)</sup> を使用した。

高濃度二酸化炭素を供給しつつスジアオノリを培養する際には、培養液の pH 低下が生長に影響することが懸念される。そこで培養液の pH と生長量の関係を把握するため、塩酸および水酸化ナトリウムを用いて pH を 2.0 ~ 10.6 に調製した培養液を満たした 200 ml フラスコにスジアオノリ約 50 mg を入れ、13℃、3,000 lx (1日10時間照明) の培養条件で静置培養を行い、培養開始時に対する 21 日後の湿重量比を求めた。

屋外培養実験に際しては、降雨による培養液の塩分低下が生長に影響することが考えられる。そこで塩化ナトリウムを添加して塩分を 4 ~ 30 wt % の範囲に調製した培養液を満たした 200 ml フラスコにスジアオノリ約 50 mg を入れ、13℃、3,000 lux (1日10時間照明) の培養条件で通気培養を行い、培養開始時に対する 7 日後の湿重量比を求めた。

同様に日射による培養液の温度変化および日射量の変化が生長に影響することが考えられるため、5 mM 重炭酸カリウムを培養液に添加した後、水温および照度を変化させてスジアオノリの光合成量を測定した。測定にはプロダクトメータ<sup>48)</sup> を使い、側室付き 25 ml フラスコに培養液 10 ml とスジアオノリ 0.1



mg を入れ、定法<sup>48)</sup>により実施した。

#### 4.2.2 屋外培養実験

スジアオノリの屋外培養実験は、愛知県渥美半島の屋外実験場に約500ℓのFRP水槽を5基設置し、培養面積1m<sup>2</sup>で平成5年8月～11月に実施した。培養装置の概要を図4.1に示す。

スジアオノリを着生させた種糸を、塩化ビニール製の枠に固定し、水槽の底部に水平に設置した。種糸は、実験室内で保存培養していたスジアオノリをPES培地中で23℃、4,500lx(1日10時間照明)の条件下で7日間培養後、遊走子を直径2mmのクレモナ糸に着生させ、これを同様の培地中で、18℃、3,000lx(1日10時間照明)の条件下において16日間培養し、顕微鏡観察により発芽を確認したものをを用いた。培養に用いる海水は、海岸から約20m離れた井戸より昼夜連続して汲み上げて使用した。供試海水には、純度99.9%の二酸化炭素ガスを圧力0.2kgf/cm<sup>2</sup>(19.6kPa)、流量1ℓ/min<sup>-1</sup>(37g-C/h<sup>-1</sup>)で溶解させ、流量25ℓ/min<sup>-1</sup>でスジアオノリの種糸に雨天時を除く毎日供給した。スジアオノリ種糸を通過する際の供試海水の流速は、ホンダワラ<sup>49)</sup>やスサビノリ<sup>50)</sup>の実験例を参考に、1.2cm/s<sup>-1</sup>(水深は約4cm)とした。二酸化炭素供給がスジアオノリの生長に及ぼす効果を検討するため、二酸化炭素の供給時間を1日当たり1、2、4、8時間に設定し、培養実験を行った。この際の二酸化炭素供給量は、それぞれ37、74、148、296g-C/h<sup>-1</sup>に相当した。供給の開始時刻は、1h/day<sup>-1</sup>及び2h/day<sup>-1</sup>の場合が正午、4h/day<sup>-1</sup>の場合が午前11時また8h/day<sup>-1</sup>の場合には午前9時とした。実験時の溶存二酸化炭素濃度はTOCメーター(島津製TOC-5000)で測定した。培養実験終了後のスジアオノリは、種糸付着部から藻長5cmまでの部位を種糸に残すように藻体の生長部分を回収し、湿重量を測定

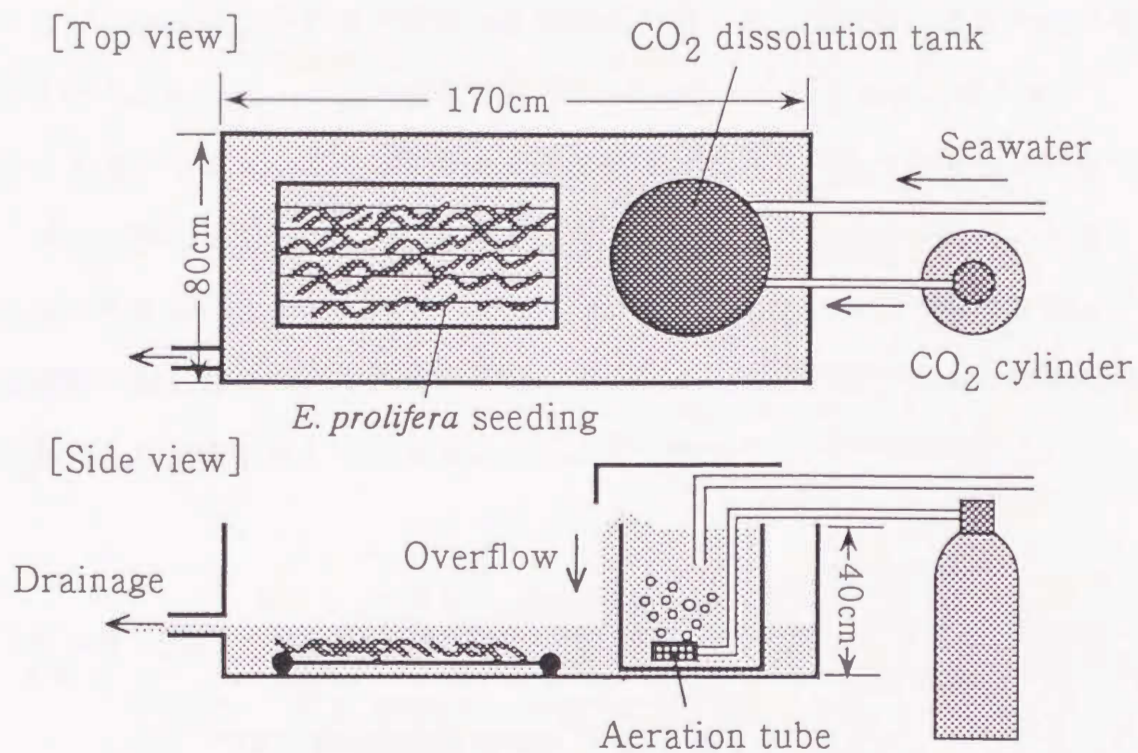


Fig. 4.1 Schematic diagrams of the cultivation equipment for *E. prolifera*.



した。回収は5～10日毎に実施した。

スジアオノリの光合成による二酸化炭素固定量は、スジアオノリの生長量から算定した。すなわち二酸化炭素固定量は、単位面積あたりスジアオノリによって1日に固定される二酸化炭素量として定義し、湿重量の5.6%として炭素量換算で表した。これは80℃で2時間の乾燥処理で得られる乾燥物の重量が湿重量の平均15%に相当し、かつ元素分析計(Perkin Elmer製2400 CHN)を用いて測定した乾燥物中の炭素含量が、平均37%であることに基づいた。光合成効率は、全天平均日射量のうちスジアオノリの光合成に用いられたエネルギーの割合と定義し、(1)式に基づいて算出した。全天平均日射量は、屋外培養槽の脇に設置した日射量計で毎日測定した。算出には、1gの炭素を海藻の有機物として固定するのに必要なエネルギー量を0.0451MJ<sup>61)</sup>とした。

$$\text{光合成効率 (\%)} = \frac{A \times 0.0451 \text{ (MJ g-C}^{-1}\text{)}}{B} \times 100 \quad (1)$$

A : 二酸化炭素固定量 (g-C m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>)

B : 全天平均日射量 (MJ m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>)

二酸化炭素固定効率は、ポンベから供給した二酸化炭素量に対するスジアオノリに固定化された割合と定義し、(2)式により算出した。

$$\text{二酸化炭素固定効率 (\%)} = \frac{C - D}{E} \times 100 \quad (2)$$

C : 二酸化炭素供給下での固定量 (g-C m<sup>-2</sup>)

D : 二酸化炭素非供給下での固定量 (g-C m<sup>-2</sup>)

E : 培養期間中に供給した二酸化炭素量 (g-C m<sup>-2</sup>)



#### 4.2.3 年間炭素固定量の算出

屋外スジアオノリ培養実験により得られたスジアオノリの二酸化炭素固定量と全天平均日射量の関係をもとに、スジアオノリの特産地である四国を例に年間炭素固定量を試算した。すなわち平成4年度に松山気象台で観測された全天平均日射量<sup>52)</sup>から月別の炭素固定量を求め、これを合計して年間炭素固定量を算出した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 室内培養実験

培養液のpHとスジアオノリの生長量の関係を図4.2に示す。pHが4.0以下では、培養を開始して2日後に藻体が白化し、枯死した。pHが5以上の場合には良好な生長を示し、pH8.5で生長速度が最大となり、pH9.0以上では生長が抑制された。したがってスジアオノリノ培養はpH5～9を維持する必要があることがわかった。

培養液の塩分と生長量の関係を表4.1に示す。湿重量比はいずれの塩分濃度においても1.6～2.0で、生長に及ぼす塩分の影響は少ないと判断した。

二酸化炭素供給時の光合成特性の結果を図4.3および4.4に示す。培養照度を一定とした場合(15,000 lx)、培養温度の上昇と共に光合成速度は増加し、約30℃で最大値を示し、さらに温度が上昇した場合には急激に減少した。また培養温度を一定とした場合(18℃)、培養照度が上昇するとともに増加し、5,000 lx以上ではほぼ一定となった。

#### 4.3.2 屋外培養実験

##### 4.3.2.1 二酸化炭素供給時の水質変化

表4.2に示すように実験期間中の全天平均日射量は $2.7 \sim 22.8 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 、供試海水の水温は $16.5 \sim 20.2^\circ\text{C}$ で推移した。

湿重量約300gのスジアオノリを材料として培養実験を行った際の、供試海水のpHおよび溶存二酸化炭素濃度の変化を図4.5に示す。二酸化炭素供給前の供試海水はpHが7.4、溶存二酸化炭素濃度が $27.0 \text{ mg-C l}^{-1}$ で、これに二酸化炭素を供給した場合、溶解槽内でpHは6.4に低下した。この値は

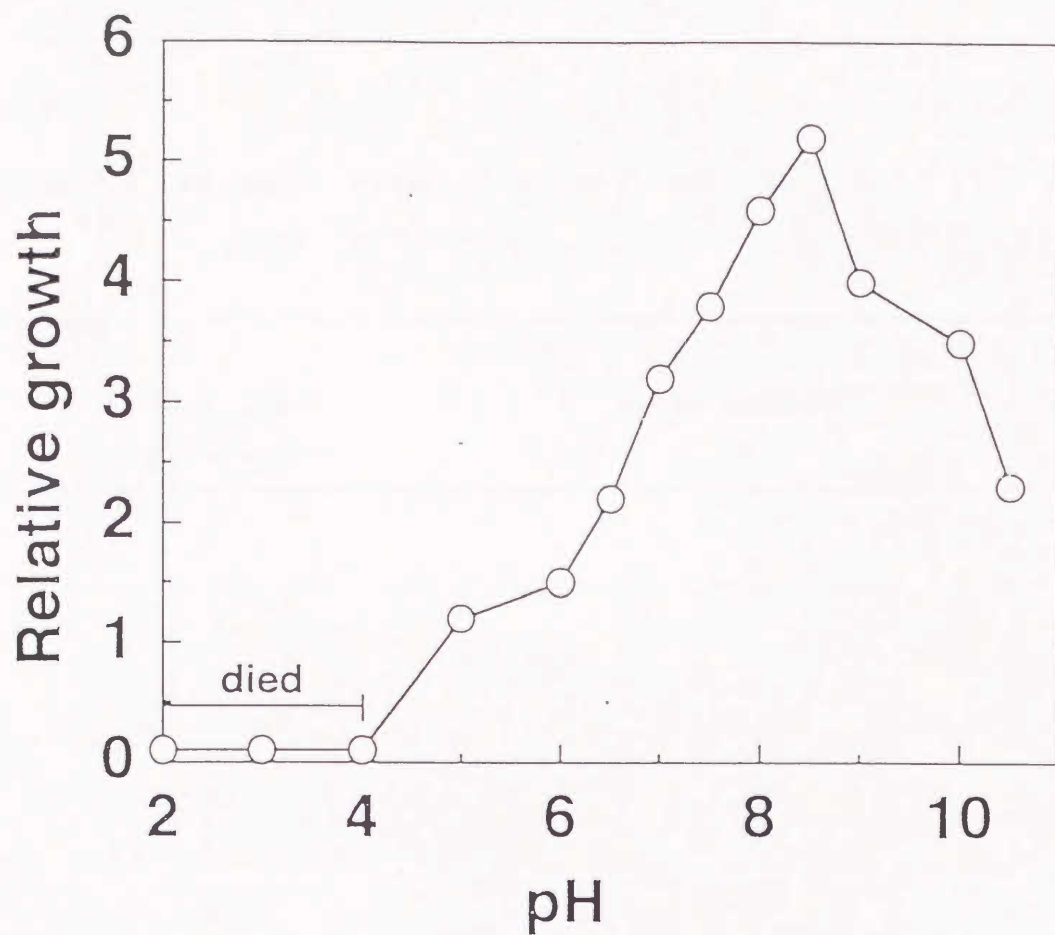


Fig. 4.2 Relation between pH and the growth of *E. proliferans*. Growth shown as relative growth (ratio of final wet weight after 21 days culture to final wet weight).



Table 4.1 Relation between salinity and the growth of  
E. prolifera

Salinity (w t ‰)	Relative growth <sup>a)</sup>
4	2.0
10	1.6
23	1.6
30	2.0

a)Relative growth in weight(initial weight to final for 7  
day's culture)

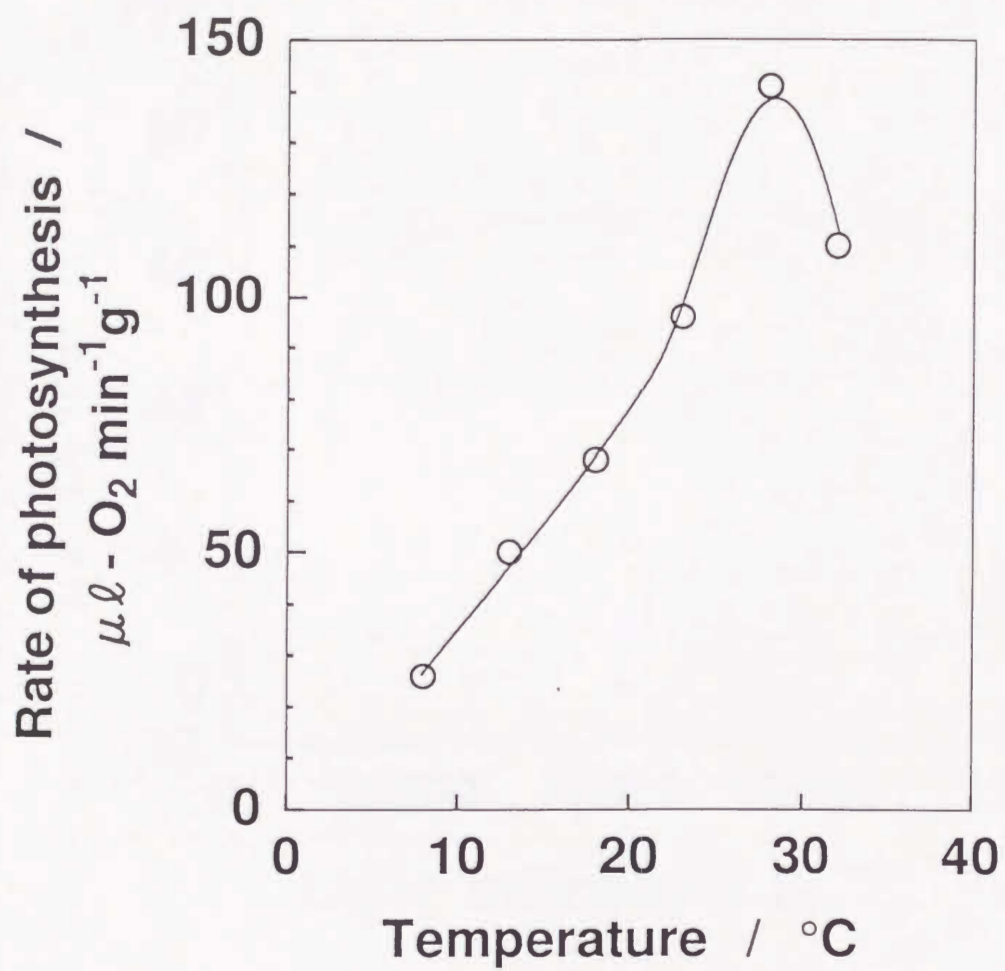


Fig. 4.3 Relation between cultivation temperature and the rate of photosynthesis of *E. prolifera* under a light intensity of 15,000 lx.

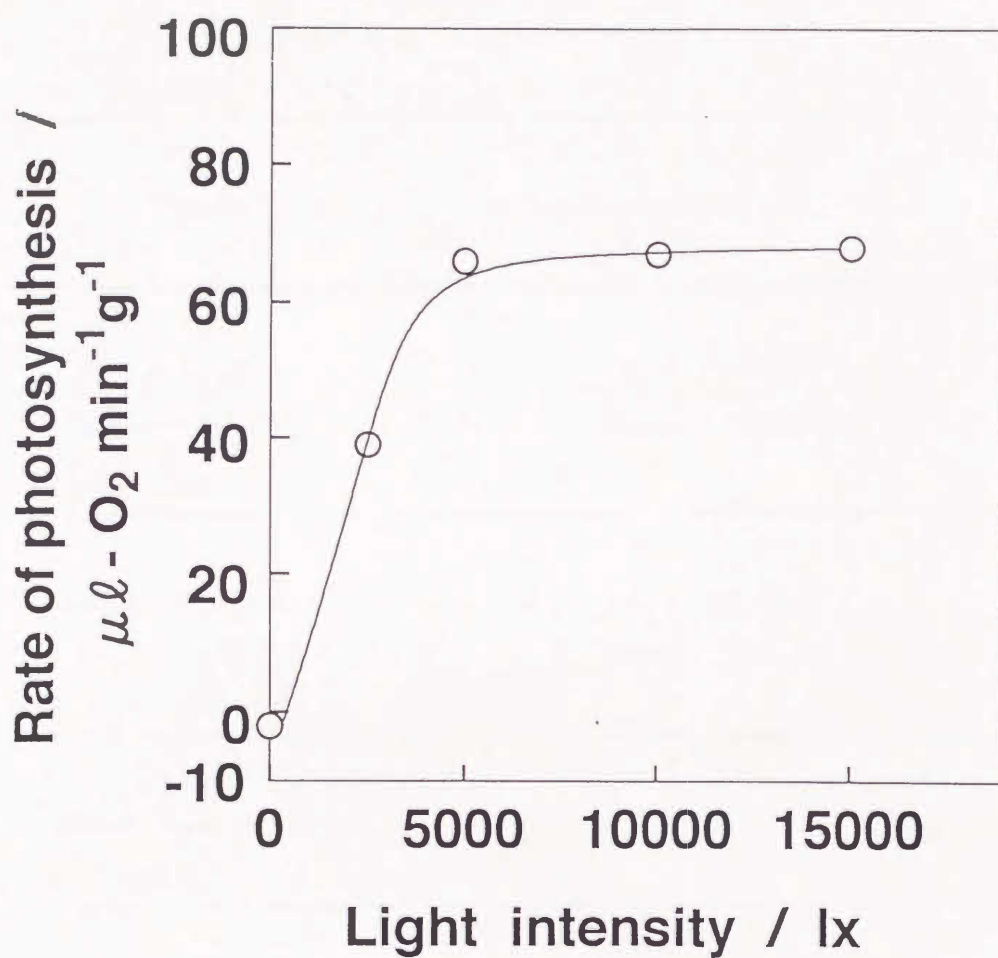


Fig. 4.4 Relation between light intensity and the rate of photosynthesis of E. prolifera at 18°C.



Table 4.2 Culture conditions

Period	Aug. 2 ~ Nov. 30, 1993
Solar radiation (MJ m <sup>-2</sup> day <sup>-1</sup> )	2.7 ~ 22.8 (mean 10.7)
Temp. of sea water (°C)	16.5 ~ 20.2 (mean 18.8)
Mean Salinity (wt‰)	29
Mean Conc. of Nutrient(mg ℓ <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N 0.03 NO <sub>2</sub> -N 0.01 NO <sub>3</sub> -N 0.35 PO <sub>4</sub> -P 0.05

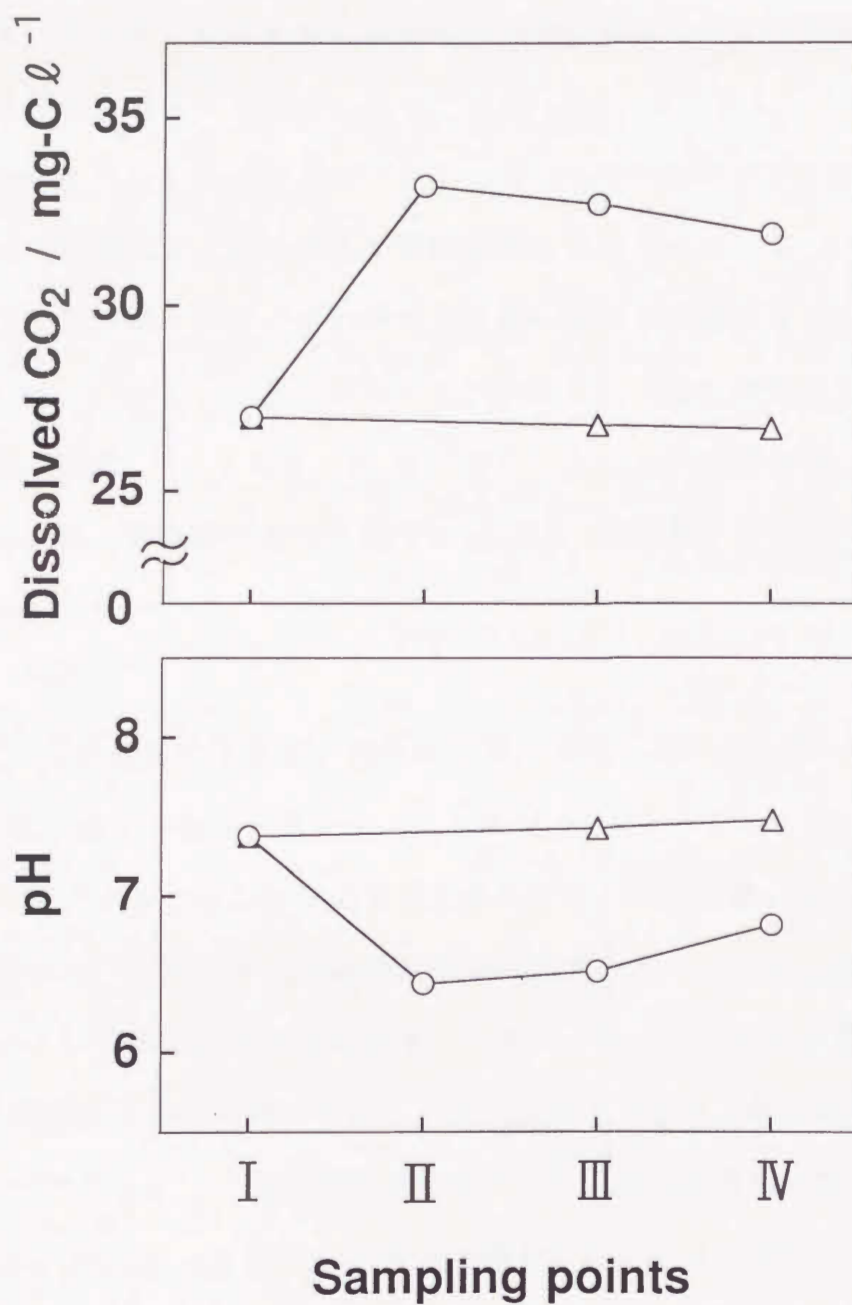


Fig. 4.5 Distribution of pH and dissolved CO<sub>2</sub> concentration in the cultivation tank of *E. prolifer*: (O) with CO<sub>2</sub> aeration at the rate of 37 g-C h<sup>-1</sup>; (Δ) without CO<sub>2</sub> aeration. Sampling points: (I) initial sea water; (II) CO<sub>2</sub> dissolution tank; (III) before seeding of *E. prolifer*; (IV) after seeding of *E. prolifer*.

室内実験からスジアオノリの生長には顕著な影響が認められない範囲にあった。スジアオノリ種系通過後は光合成に伴ってpHは約0.3上昇し、二酸化炭素を供給しない場合に比べてその変化が大きかった。また二酸化炭素を供給した場合の溶存二酸化炭素濃度は、溶解槽内で供試海水より約 $6 \text{ mg-C } \ell^{-1}$ （供試海水濃度の23%増）高くなり、その後一部大気に放出され減少した後、光合成によって $0.8 \text{ mg-C } \ell^{-1}$ 消費された。これに対して二酸化炭素無供給の場合の二酸化炭素消費量は、 $0.1 \text{ mg-C } \ell^{-1}$ であった。これらの値は、スジアオノリに供給された総二酸化炭素量のそれぞれ2.4%（供給量の13%）および0.4%に相当した。

#### 4.3.2.2 二酸化炭素固定量、光合成効率、二酸化炭素固定効率

図4.6には、全天平均日射量が $12 \sim 14 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ の培養実験期間に得られたスジアオノリの二酸化炭素供給量に対する最大二酸化炭素固定量、最大光合成効率および最大二酸化炭素固定効率の関係を示す。二酸化炭素固定量、光合成効率および二酸化炭素固定効率は、いずれの場合も二酸化炭素を $74 \text{ g-C day}^{-1}$ 供給した場合に最大を示し、その値はそれぞれ二酸化炭素固定量 $12 \text{ g-C m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 、光合成効率4%および二酸化炭素固定効率9%であった。 $148 \text{ g-C day}^{-1}$ 以上供給した場合においても、藻体の変色や枯死等の外観上の顕著な変化は認められなかった。 $296 \text{ g-C day}^{-1}$ 供給時における二酸化炭素固定量、光合成効率および二酸化炭素固定効率の低下については、日射が弱まり呼吸量が光合成量を上回る時間帯にまで二酸化炭素が供給されたためと考えられる。



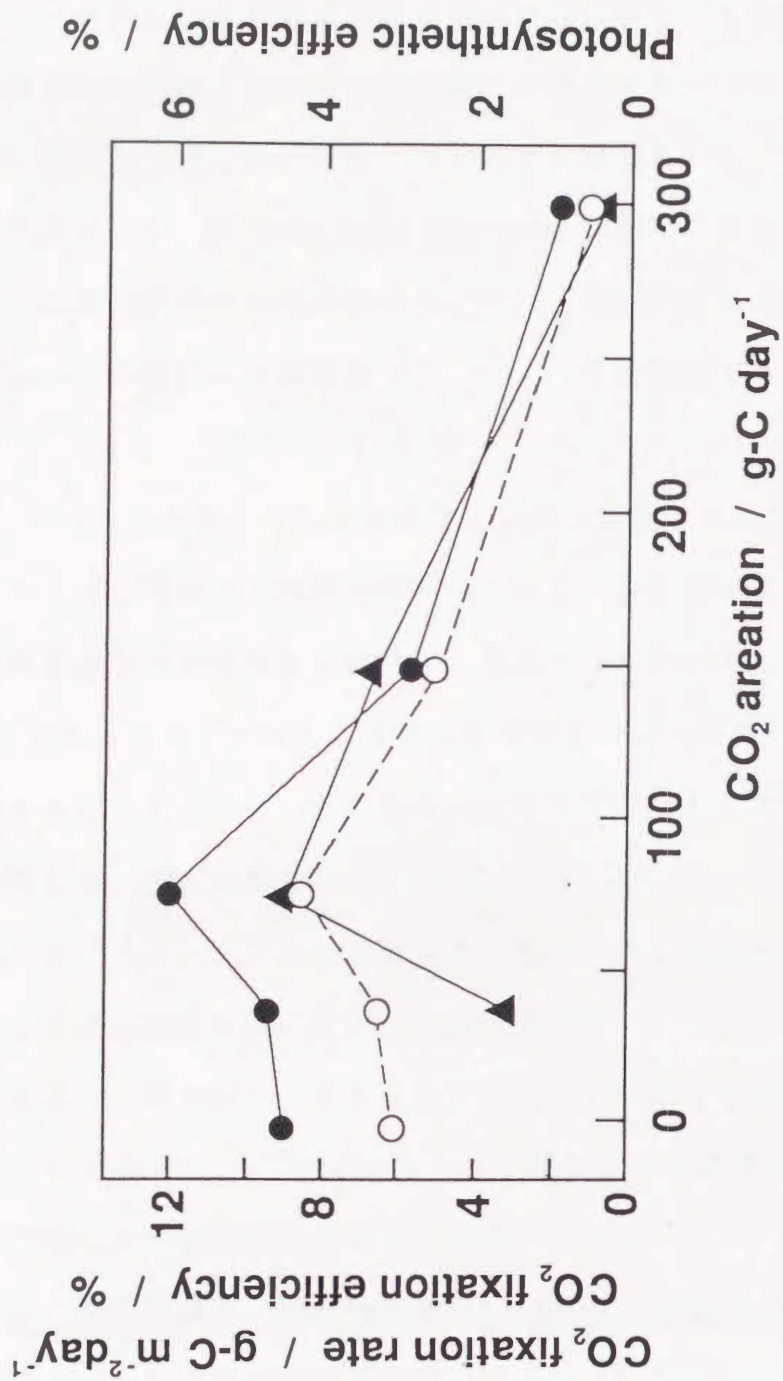


Fig. 4.6 Effects of CO<sub>2</sub> aeration on (●) CO<sub>2</sub> fixation rate, (○) Photosynthetic efficiency and (▲) CO<sub>2</sub> fixation efficiency of *E. proliferans* under solar radiation of 12~14 MJ m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2.3 二酸化炭素固定量と全年平均日射量の関係

スジアオノリの二酸化炭素固定量と全年平均日射量との関係を図4.7に示す。二酸化炭素供給の有無に依らず全年平均日射量が $10 \sim 15 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ において二酸化炭素固定量が最大となる傾向が推測された。この傾向はハワイで実施されたアオノリ、*Enteromorpha flexuosa* を用いた培養試験結果<sup>51)</sup>と同様であった。二酸化炭素の供給効果について同一日射量における二酸化炭素固定量で比較すると、供給により固定量が $1.5 \sim 1.7$ 倍増加することがわかった。

#### 4.3.2.4 スジアオノリによる年間二酸化炭素固定量の推定

スジアオノリを用いて1年間に固定化される二酸化炭素量を推定する場合には、日射量以外に水温や栄養塩類濃度などを考慮する必要がある。しかしここでは図4.5に示したスジアオノリの二酸化炭素固定量と全年平均日射量の関係をもとに、四国でスジアオノリを二酸化炭素供給下で周年培養した場合の二酸化炭素固定量を試算した。その結果を表4.3に示す。生育に適した全天日射量が $10 \sim 15 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ であることから、生長に適した日射量である2～3月および8～10月にかけては $185 \sim 236 \text{ g-C m}^{-2} \text{ month}^{-1}$ と固定量が高く、それより日射量が高くなる4～7月および少なくなる11月～1月には、 $105 \sim 161 \text{ g-C m}^{-2} \text{ month}^{-1}$ に減少すると推定された。これをもとに年間の二酸化炭素固定量を推定した結果、 $2 \text{ kg-C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ と見積もられた。この推定値は、微細藻類の *Chlorella*、*Scenedesmus*、*Tetraselmis*、*Spirulina* などの推定年間炭素固定量 $1 \sim 2 \text{ kg-C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ とほぼ同等で<sup>53, 54)</sup>、熱帯多雨林、温帯常緑林、温帯落葉樹林および亜寒帯林の推定年間炭素固定量 $0.4 \sim 1.0 \text{ kg-C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ を上回った<sup>55)</sup>。

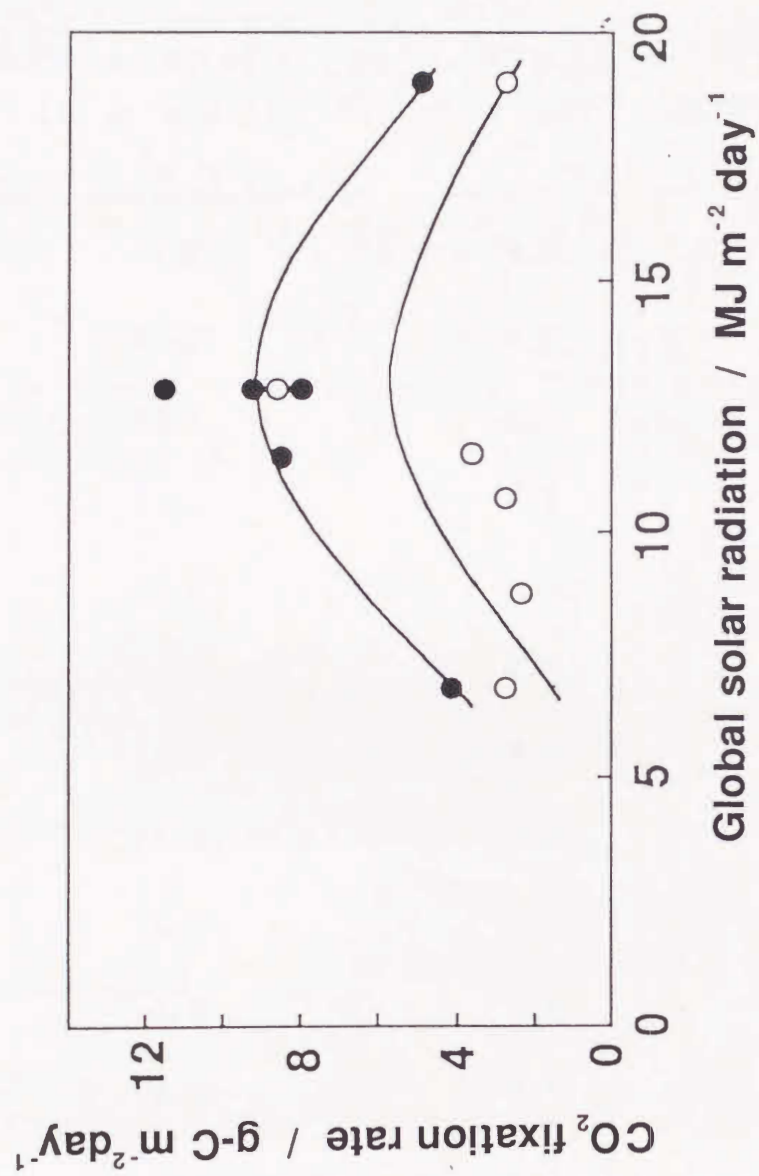


Fig. 4.7 Relation between solar radiation and the CO<sub>2</sub> fixation rate of *E. prolifera*: (●) with CO<sub>2</sub> aeration at the rate of 74 g-C day<sup>-1</sup>; (○) without CO<sub>2</sub> aeration.



Table 4.3 Estimation of annual CO<sub>2</sub> fixation amount of  
E. prolifera cultivated in the Shikoku district

Month	Global solar radiation <sup>a)</sup>	Rate of CO <sub>2</sub> fixation	
	(MJ m <sup>-2</sup> day <sup>-1</sup> )	(g-C m <sup>-2</sup> day <sup>-1</sup> )	(g-C m <sup>-2</sup> month <sup>-1</sup> )
Jan.	7.5	4.5	140
Feb.	11.3	6.6	185
Mar.	10.3	6.2	192
Apr.	17.9	5.2	156
May	18.8	4.0	124
Jun.	17.8	5.2	161
Jul.	18.7	4.0	124
Aug.	15.3	7.2	223
Sep.	15.2	7.2	216
Oct.	13.3	7.6	236
Nov.	9.0	4.7	141
Dec.	7.1	3.4	105
Annual CO <sub>2</sub> fixation amount		2.0 kg-C m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	

a) Observed at Matsuyama, 1992.

#### 4.4 スジアオノリの利用方法

火力発電所から放出される二酸化炭素量は、例えば100万kW級石炭火力1基当たり、年間約200万トン(炭素換算)といわれている<sup>1)</sup>。したがって二酸化炭素をスジアオノリに固定した場合の生産量は莫大なものとなる。固定された二酸化炭素は多糖類や蛋白質として存在するため、そのままにしておくと微生物による分解を受け、短時間のうちに二酸化炭素に戻ってしまう。したがって収穫されたスジアオノリは、資源として有効利用する必要がある。

現在行われている海藻の利用方法には、食用、肥料、タラソテラピー、化粧品および紙パルプ化などがある。

食用としての需要は、乾燥重量として国内で年間約8万トンに過ぎず、火力発電所から放出される大量の二酸化炭素を固定したスジアオノリの利用用途としては量的に極めて少ない。

飼料としての利用はヨーロッパでは古くから実施されてきた。しかし国内では過去にアオサを乾燥させて飼料として用いられたこともあったが、現在では殆ど行われていない。また国内での飼料の消費量は年間約2,900万トンであり、かつノルウエーなどで実用化された海藻飼料中の海藻混合比率が30%以下であることを考慮すると、食用への利用の場合と同様に消費量には限界がある<sup>56)</sup>。

海藻はサザエ、アワビ、ウニなどの餌料に適しており、海藻の利用方法の一つとして有望である<sup>57)</sup>。ただしこれらの養殖が盛んになったとしても消費量には限界がある。

海岸付近の農家が海藻を肥料として利用する風習は、古くから世界各地にみられたものの、日本ではあまり行われていない。海藻の肥料効果はほぼ厩肥に匹敵するといわれ、分解が早く雑草種子や害虫卵が混ざらないという利点がある。カリウムやナトリウムが多くリンが少ないことから、バレイショなどに効果的である。しかし国内での窒素・リン・カリの合計の年間使用量は約180万トンに過

ぎず利用用途としては大きくない。また肥料として使用した場合には、固定された炭素は有効には活用されない。

フランスでは粉碎した海藻を化粧品、クリーム、石鹸などに添加した製品が市販されている。また最近注目されているタラソセラピー(温浴海水療法)は、海水をジェットシャワーで患部に当てたり、海藻クリームを用いてマッサージを行うものでストレス解消やリュウマチ、神経痛などに効果がある<sup>58)</sup>。この分野における消費量は少量であるものの、効果が明確化された場合には使用量の増加が期待できる。

海藻からの有用物質の抽出は、古くからソーダ、カリウム、ヨウ素などの製造やアルギン酸、フノリ、寒天などの多糖類の製造、駆虫剤(マクリ)などの医薬品の製造など種々の分野で利用されてきた。これらの多くは戦後衰退したが、最近では抗ガン剤や抗菌剤などの医薬品としての利用について研究が進められている<sup>59), 60)</sup>。しかし、海藻からの有用物質の抽出には抽出残渣の処理が必要で、かつ有用成分を持つ海藻は特殊なものが多い。また固定した二酸化炭素のうち有効利用できる割合が少ないなどの欠点がある。

収穫した海藻を燃料として利用することは、大量に活用できる用途として大きな特徴を持つ。この場合、乾燥後そのまま燃料とする方法とメタン発酵やガス化あるいは液化して燃料に用いる方法が考えられている<sup>51), 61)</sup>。前者は処理が容易である反面、塩分によるボイラーの腐食損傷や燃焼時に発生する $SO_x$ や $NO_x$ 対策を行う必要がある。後者は燃料としてクリーンであるものの、ガス化割合が低いことおよびガス化残渣の処分が課題となる。

こうした中で海藻中に含まれるアルギン酸やセルロースなどの多糖類を紙パルプ原料として用いることは、国内での紙類の年間使用量が約2,900万トンであることおよび炭素成分を直接有効利用する面などから極めて興味深い。現在、



海藻を利用した製紙の実用化例として、国内で開発されたアルギン酸を用いたスピーカーのコーン紙やイタリアのアオサの一種を用いた紙がある。したがってアオサなどに性質が類似したスジアオノリからの紙パルプ化は、決して困難な技術ではないと考えられ、またこのような利用技術が開発できれば、単に二酸化炭素の固定に留まらず、森林保護などの地球規模の環境対策にも貢献できると考えられる。

以上に示したように、スジアオノリの有効利用には種々の方法が考えられるが、二酸化炭素の膨大な放出量を考慮すると、単一の方法で対処できるものは見当らない。したがって実用化に当たっては、二酸化炭素を固定したスジアオノリを「資源」として認識し、有効利用できる複数の方法の開発を進めて行く必要がある。

#### 4.5 まとめ

地球温暖化の一要因とされている二酸化炭素を生物学的に固定するため、四国周辺に生育するスジアオノリを用いた屋外培養実験を行った。

海水中に二酸化炭素を供給することによりpHは6.5まで低下したが、スジアオノリの生長に顕著な影響は認められなかった。

二酸化炭素を供給した場合のスジアオノリの二酸化炭素固定量は、無供給の場合と比較して約1.5～1.7倍高くなった。

二酸化炭素を $74\text{ g-C day}^{-1}$ 供給した場合に、最大二酸化炭素固定量( $12\text{ g-C m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ )、最大光合成効率(4%)、および最大二酸化炭素固定効率(9%)が得られた。二酸化炭素固定量は、全天平均日射量 $10\sim15\text{ MJ m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ で最大を示した。これらの関係をもとに、スジアオノリの特産地である四国で培養した場合の年間に見込まれる二酸化炭素固定量は、 $2\text{ kg-C m}^{-2}$ と推定された。

培養したスジアオノリの利用方法としては、食用や飼料などの他、含有されているセルロースをパルプ化して紙に活用できると考えられ、このことは森林保護などの地球規模の環境対策にもつながる。

## 総 括

地球温暖化の主要因として注目されている二酸化炭素を電気化学的および生物学的に資源化する研究を行った。

二酸化炭素の電解還元については、火力発電所の煙道より排出される排ガスを Benfield 法などにより回収した二酸化炭素の電解還元を想定し、水素過電圧が比較的高く、有機電解合成において触媒として作用する金属であるにもかかわらず、これまで適用されていなかったアンチモンおよびビスマス電極を用いて水溶液中における二酸化炭素の電解還元を行った。その結果、アンチモン電極は軽い遷移金属やⅢBおよびⅣ族の軽元素と同様に二酸化炭素を還元する能力を持たないことがわかった。

一方、ビスマス電極を用いた場合には、ギ酸と微量の一酸化炭素が生成し、二酸化炭素の電解還元に有効な電極材質であることがわかった。その二酸化炭素の電解還元電流効率、市販のビスマス電極よりもメッキにより得られるビスマス電極の方が優れ、かつメッキに用いた基板の種類や電極表面の純度や粒子の大きさが重要な役割を果たすこともわかった。例えば、グラッシーカーボンにビスマスを電気メッキした電極を用いた場合には、 $-1.4 \sim -1.7 \text{ V vs SCE}$  の電位領域において電流効率 100% でギ酸を得た。

次に排ガス中の二酸化炭素を直接気相状態で電解還元できれば回収装置が不要になり、設備面で効率的と考えられる。また電解液中の不純物による電極の被毒の抑制も期待できる。このような気相電解を行う方法として、SPE電解法、すなわちイオン交換膜のような固体高分子電解質(SPE)に金属を接合一体化した



SPE電極がある。そこで二酸化炭素から炭化水素やアルコール類の合成に有効な銅と固体電解質であるイオン交換膜を接合させたCu-SPE電極を用いた二酸化炭素の電解還元を行った。これまで化学メッキによるCu-SPEの作製には不明の点が多く、かつ長時間を要していたが、種々のメッキ液と還元液の組み合わせを検討した結果、1時間以内でカチオン交換膜(Nafion)とアニオン交換膜(Selemion)の両方に適用できる銅ロッシェル塩(メッキ液)と水素化硼素ナトリウム(還元液)を組み合わせた新しい化学メッキ方法を開発した。これによってイオン交換膜～銅間の密着性が優れた直径30cm以上のCu-SPE電極を再現性良く得ることができた。Cu-Nafion およびCu-Selemion 電極を用いて気相電解還元した結果、二酸化炭素の還元効率としてそれぞれ19および27%を得た。電解還元主生成物は、前者の場合はエチレンで、後者の場合はギ酸および一酸化炭素であった。このようにイオン交換膜の種類により電解還元主生成物が異なるのは学術上大変興味があり、この違いはイオン交換膜内におけるプロトン移動度の差によって説明した。電解還元を長時間継続実施した結果、従来の水溶液中における銅電極を用いた二酸化炭素の電解還元電流効率が、電解開始後速やかに低下するのに対して、本SPE電極は5時間以上安定であることがわかった。さらに陽極液の液抵抗を低減した高効率の電解還元を行うため、化学メッキ法を用いて Nafion 膜の両面にそれぞれ銅(陰極用)および白金(陽極用)を接合させたCu-Nafion-Pt電極を作製し、二酸化炭素の気相電解還元を行った。その結果、Cu-Nafion-Pt電極は、同一浴電圧において二酸化炭素の還元電流効率がCu-Nafion電極に比べて低いものの、平均電流密度が高く、これによって二酸化炭素の還元速度が若干上回った。

Cu-Nafion 電極を用いて火力発電所煙道の排ガスを気相電解還元する場合の、電流効率に及ぼす二酸化炭素濃度や不純物の影響を検討した。その結果、エチレンを効率的に生成するには、二酸化炭素濃度が30%以上必要であることがわかり、これによって実際の排ガスを2倍以上濃縮する必要があること、また不

純物である一酸化窒素は電解還元に殆ど影響しないが、二酸化いおうは極力除去する必要のあることを明らかにした。

末端にフッ素を有する不飽和脂肪酸の電解合成として、 $\alpha$ 不飽和スルホキシド、1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulfoxide(1)の電解還元カルボキシル化を検討した。まず二酸化炭素を含まない場合の非水溶液中における1の電解還元は、C-SおよびC-F結合の開裂と、スルホキシドからスルフィドへの還元が生じた結果、1-fluoro-2-(4-biphenyl)ethylene(2)、2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide(3)および1-fluoro-2-(4-biphenyl)vinyl phenyl sulphide(4)が得られた。これらの生成物の分布は、フェノール、酢酸、安息香酸等のプロトン供与体に大きく依存することを見出した。したがって、二酸化炭素の存在下で1の化合物を電解還元すれば含フッ素不飽和脂肪酸が得られるであろう。実験結果は予想通り、二酸化炭素とフェニルスルフィニル基の置換が生じ、カルボキシル化合物、2-fluoro-3-(4-biphenyl)propenoic acidが得られた。このような電解還元置換型カルボキシル化の例は少なく、合成化学の面で大変興味ある反応例である。

光合成を利用した生物学的な資源化研究として、四国に生育するスジアオノリに二酸化炭素を固定するための屋外培養実験を行った。その結果、スジアオノリの最適培養条件は、全天平均日射量が $10 \sim 15 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 、二酸化炭素供給量が約 $75 \text{ g-C day}^{-1}$  ( $37 \text{ g-C h}^{-1} \times 2 \text{ h}$ )であることを明らかにするとともに、本条件により、スジアオノリの生長速度を二酸化炭素を供給しない場合に比べて約1.5～1.7倍高くすることができた。これらをもとに四国周辺でスジアオノリを培養した場合、年間に固定される二酸化炭素量は、微細藻類や陸上植物とほぼ同等以上の $2 \text{ kg-C m}^{-2}$ になると推定された。



現在、火力発電所から排出される二酸化炭素は、例えば1,000MW級石炭火力の場合、年間200万トン-Cといわれ膨大である。従って二酸化炭素の資源化にあたっては、今後とも利用方法を考慮しつつ、多様な資源化技術を開発する必要があると考えられる。本研究では、電気化学的および生物学的手法による資源化へのアプローチを試みたが、本成果が今後の地球温暖化抑制対策の一助となることを期待したい。



# 参 考 文 献

- 1) 電中研レビュー「地球温暖化に挑む」, NO.28, (1992).
- 2) 福澤久, 電力中央研究所研究報告, W90029, (1991).
- 3) P. G. Russel, N. Kovac, S. Srinivasan and M. Steinberg, J. Electrochem. Soc., 124, 1329(1977).
- 4) H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda and K. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 2459(1990).
- 5) S. Kapusta and N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 130, 607 (1983).
- 6) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, Chem. Lett., 1985, 1695.
- 7) Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi and S. Suzuki, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1988, 17.
- 8) R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, J. Electrochem. Soc., 135, 1320(1988).
- 9) Y. Hori, A. Murata, and R. Takahashi, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 85, 2309(1989).
- 10) D. W. DeWulf, T. Jin and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 136, 1686(1989).
- 11) M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe and T. Sakata, J. Electrochem. Soc., 137, 1772(1990).
- 12) Y. Hori, K. Kikuchi A. Murata and S. Suzuki, Chem. Lett., 1986, 897.

- 13) S. Wasmus, E. Cattaneo and W. Vielstich, *Electrochim. Acta*,  
35, 771(1990).
- 14) G. Kyriacou and A. Anagnostopoulos, *J. Electroanal. Chem.*,  
322, 233(1992).
- 15) M. Pourbaix and N. de. Zoubov, *Atlas of Electrochemical  
Equilibria in Aqueous Solutions*(Ed. M. Pourbaix), Pergamon  
Press, 1966 p.112.
- 16) Y. Ikeda, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1990, 1263.
- 17) M. Yasuzawa, A. Kunugi, M. Inaba and Z. Ogumi, *Denki Kagaku*,  
to be submitted.
- 18) A. L. Kohl and F. C. Riesenfelt, *Gas Purification*, Gulf  
Publishing Company, p.211(1985).
- 19) H. Iwahara, H. Uchida and M. Kishigami, 48th Meeting of  
the electro-chem. Soc., Jpn., Abstr. A 216(1981).
- 20) Y. Hori and S. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, 130 2387(1983).
- 21) O. Koga, K. Nakama, A. Murata and Y. Hori, *Denki Kagaku*, 57,  
1137(1989).
- 22) N. Furuya, K. Matsui and Motoo, *Denki Kagaku*, 56, 980(1988).
- 23) A. Czerwinski, J. Sobkowski and R. Marassi, *Anal. Lett.*, 18,  
1717(1985).
- 24) R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem.  
Soc.*, 134, 1873(1987).
- 25) D. W. Dewulf and A. J. Bard, *Catalysis Lett.*, 1, 73(1988).
- 26) R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem.  
Soc.*, 135, 1470(1988).

- 27) R. Liu, W. Her and P. S. Fedkiw, J. Electrochem. Soc., 139  
15(1992).
- 28) Japanese Industrial Standards K 5400(1990).
- 29) Z. Ogumi, K. Nishi and S. Yoshizawa, Denki kagaku, 49, 212  
(1981).
- 30) T. Sata, Colloid & Polymer Sci., 256, 62(1978).
- 31) Y. Hori, "9th energy system & economical conference", Jpn.  
Soc. of Energy & Resources, Tokyo, May 1993, Abstr. NO.6-2.
- 32) H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda and K. Ito, Chem. Lett., 1989, 289.
- 33) R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, J. Electrochem.  
Soc., 134, 2375(1987).
- 34) G. Z. Kyriacou and A. K. Anagnostopoulos, J. Appl. Electrochem.,  
23, 483(1993).
- 35) Y. Hori, 'CO<sub>2</sub>; Chikyuondanka-Taisakugijyutu( CO<sub>2</sub>; Technology  
of Countermeasure against Global Warming)', CMC, 1990, p87.
- 36) K. Ito, S. Ikeda and M. Okabe, Denki Kagaku, 48, 247(1980)
- 37) H. H. Ruttinger, W. D. Rudorf and H. Matschiner, Electrochim.  
Acta, 30, 155(1985).
- 38) A. Kunugi and M. Yasuzawa, Denki Kagaku, 58, 264(1990).
- 39) H. Uno, K. Sakamoto, F. Semba and H. Suzuki, Bull, Chem. Soc.  
Jpn., 65, 210(1992).
- 40) A. Kunugi, T. Hagi, T. Hirai and K. Abe, Electrochim. Acta,  
30, 1049(1985).
- 41) D. W. Leedy and D. L. Muck, J. Am. Chem. Soc., 93, 4264(1971).



- 42) A. Kunugi, K. Yamane, M. Yasuzawa, H. Matsui, H. Uno and K. Sakamoto, *Electrochim. Acta*, 38, 1037(1993).
- 43) A. Kunugi, M. Yasuzawa and H. Matsui, *Electrochim. Acta*, 36, 1341(1991).
- 44) 渡部良朋, 大村直也, 斎木博, 電力中央研究所研究報告 U92014(1992).
- 45) 渡部良朋, 嶋盛吾, 斎木博, 電力中央研究所研究報告 U92058(1993).
- 46) N. Nishikawa, K. Nonami, A. Hirano, Y. Ikuta, Y. Hukuda, M. Negoro, M. Kaneko and M. Hade, *Energy Convers. Mgmt*, 33, 553 (1992).
- 47) 原慶明, 千原光雄, 市原輝宜, 有賀祐勝, 藻類研究法 (西沢一俊, 千原光雄編) 共立出版, 1979, p15.
- 48) 横浜康継, 藻類, 34, 37(1986).
- 49) 高 坤山, 藻類, 39, 291(1991).
- 50) 高 坤山, 藻類, 40, 397(1992).
- 51) Electric Power Research Institute, EPRI Report GS-7029 (1990).
- 52) 日本気象協会松山支部, 愛媛県気象月報 (1992).
- 53) J.R. Benemann, *Fuels from microalgae: Cost estimates and research up to date. Symp. Pap. Energy Biomass Wastes*, 8th. 133 (1984).
- 54) A. Vonshak, *Biotech. Adv.*, 8, 709(1990).
- 55) 新田義孝, 地球温暖化問題ハンドブック (小宮山宏監修), アイピーシー、1990, p491.
- 56) 農林水産省農林水産技術事務局編, バイオマス変換計画, 光琳, 1991, p384.

- 57) 前迫信彦, 四井敏雄, 藤井明彦, 長崎県水産試験場研究報告, 15, 17  
(1989).
- 58) 鈴木迪雄, 生研報告, 19, 1(1990).
- 59) 西澤一俊, 食品と開発, 24, 58(1993).
- 60) 大石圭一, 海藻の科学, 朝倉書店, 1993, P182.
- 61) 小山実, 物質工学技術研究報告, 1, 103(1993).

学術論文発表記録

- 1) S. Komatsu, T. Yanagihara, Y. Hiraga, M. Tanaka, A. Kunugi,  
"Electrochemical Reduction of  $\text{CO}_2$  at Sb and Bi Electrodes in  
 $\text{KHCO}_3$  Solution", *Denki Kagaku*, vol.63, No.3(1995) in press.
- 2) S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura and A. Kunugi, "Preparation of  
Cu/Solid Polymer Electrolyte Composite Electrodes and Application  
to Gas-phase Electrochemical Reduction of  $\text{CO}_2$ ", *Electrochim. Acta*,  
(1995) in press.
- 3) A. Kunugi, S. Mori, S. Komatsu, H. Matsui, H. Uno and K. Sakamoto,  
"Electrochemical Method to Vinyl Fluorides(II). Cathodic Cleavage and  
Carboxylation of 1-Fluoro-2-(4-Biphenyl) Vinyl Phenyl Sulphoxide in  
Nonaqueous Media", *Electrochim. Acta*, (1995) in press.
- 4) 小松精二、石田 豊、川嶋之雄、徳田 廣, "スジアオノリによる二酸化炭  
素固定", *水産増殖*, 42巻, 4号, 515(1994)



## 謝 辞

本研究を行うにあたり、終始懇切なご指導を賜わるとともに、示唆を含む多大のご助言を戴いた徳島大学工学部化学応用工学科 梶 章教授ならびに電気化学的な実験方法について有益なご助言やご指導を戴いた松井 弘助教授、安澤幹人助手に深く感謝の意を表します。

また本論文をまとめるにあたり、有益なご助言を戴いた徳島大学工学部化学応用工学科 堀江徳愛教授、佐藤恒之教授に深く感謝致します。

本研究は、徳島大学大学院工学研究科博士後期課程において実施したものであり、当該課程への社会人選抜に深い理解を賜った株式会社四国総合研究所 三木昭二社長、井上博文所長、宮崎秀甫バイオ研究部長、山田進一化学技術部長および野中孝純主席研究員に深く感謝致します。

同社化学技術部 田中道恵君、柳原 哲君、エネルギー研究部 平賀由起君、株式会社四電技術コンサルタント 環境部 奥村 章氏および徳島大学大学院工学研究科 弓山 渉君には電気化学実験や各種化学分析等にご協力戴いた。また海藻の培養研究では、株式会社四国総合研究所バイオ研究部 石田 豊副主席研究員、日本エヌ・ユー・エス株式会社 徳田 廣顧問、川嶋之雄マネージャーに海藻の生態についての情報収集や培養データの取りまとめ等に多大のご助言を戴いた。記してここに感謝の意を表します。

最後に、本研究の一部は四国電力株式会社からの委託研究の一環として実施したものであり、関係者の方々のご理解とご鞭撻に深く感謝致します。



